الكيمياء
الثانوية العامة

جمهورية مصر العربية
وزارة التربية والتعليم
قطاع الكتب

الكيـمـيـاء

للصف الثالث الثانوى

إعـــداد

أ.د.محمد سمير عبدالمعز — أ.د. جابر عبدالوهاب العنانى
د.أحمد فؤاد الشايب — أ. إبراهيم عليوة همام
أ.سميحة السيد على

إشراف علمى

مستشار العلوم

إشراف تربوى ومراجعة وتعديل

مركز تطوير المناهج والمواد التعليمية

٢٠١٤ - ٢٠١٥

المقدمة

فى إطار تطوير التعليم لمواكبة المتغيرات العالمية والمحلية واستكمالاً للجهود الحثيثة التى تقوم بها وزارة التربية والتعليم للإرتقاء بمستوى محتويات المناهج الدراسية وربطها بالمجتمع والبيئة فقد كلف الأستاذ الدكتور/ وزير التربية والتعليم نخبة من أساتذة الجامعات المتخصصين بالتعاون والتنسيق مع موجهى الكيمياء بالوزارة وبمشاركة مؤلفى الكتاب السابق لإعادة تقييم ومراجعة المحتوى العلمى لمادة الكيمياء للصف الثالث .

ولقد قامت اللجنة المكلفة بإجراء التعديلات والإضافات اللازمة التى أدت إلى :

(١) التخلص من التكرار والحشو غير المبرر واستبعاد الأجزاء التى سبق للطالب دراستها، وإعادة صياغة بعض أجزاء الكتاب بطريقة منطقية متسلسلة ومنظمة .

(٢) إضافة بعض المفاهيم والتطبيقات لمواكبة الاتجاهات العلمية الحديثة.

(٣) ربط موضوعات الدراسة بالحياة اليومية وتأثيراتها البيئية وتطبيقاتها الصناعية .

(٤) الاهتمام بالمعالجات الرياضية فى فهم بعض الموضوعات بهدف تقوية الجوانب الفكرية.

(٥) إدخال بعض الموضوعات التى تتيح للطالب إجراء تجاربها معملياً لاكتساب مهارات عملية .

(٦) إعداد بعض الأشكال التوضيحية وتوظيفها لخدمة المفاهيم العلمية.

(٧) تحديد الأهداف المرجوه من دراسة كل فصل من فصول الكتاب وضعت فى مقدمته لتعطى مؤشرا للطالب والمعلم على مدى ما حققه .

(٨) تنوع التقييم ليتضمن قياس المستويات المختلفة للتعليم.

والكتاب فى صورته الحالية يحتوى على أربعة أبواب تتكامل وتترابط فيما بينها وتعكس تناغماً مع محتويات كتب الكيمياء فى المناهج العالمية وتشتمل على تطبيقات صناعية وبيئية مفيدة. وتتضمن اهتماماً واضحاً بتنمية قدرات الفهم والتحليل والابتكار وتتمشى مع المعايير القومية التى وضعتها الوزارة لتطوير منهج الكيمياء .

وقد قام المركز الاستكشافى للعلوم بالتجهيزات الفنية والإخراج الفنى لهذا الكتاب طبقاً للمواصفات العالمية للكتب الدراسية المطورة. مع مراعاة ألا يزيد عدد الأسطر فى الصفحة الواحدة عن ٢٤ سطراً لإراحة العين، والإكثار من الصور المعبرة عن المادة العلمية، واستخدام كود ألوان لتحديد المفاهيم الهامة والتطبيقات المختلفة والأمثلة المحلولة، والاهتمام بتصميم الغلاف كعامل جذب للطالب.

نتمنى أن يكون هذا الكتاب فى صورته الجديدة مصدراً مفيداً للعلم والمعرفة فى مجال الكيمياء وأن يحقق الغاية المرجوة وأن يكون خير معين لطلابنا اللذين نتمنى لهم النجاح والتوفيق .

لجنة التطوير

محتوى الكتاب

الباب الأول

الحساب الكيميائى والتحليل الكمى

الأهداف

في نهاية دراسة الطالب لباب الحساب الكيميائى والتحليل الكمى ينبغى أن يكون قادرا على أن :

- يحدد العلاقة بين حجوم الغازات والكتلة الجزيئية «المول»
- يستنتج العلاقة بين كثافة الغاز والكتلة الجزيئية «المول».
- يحسب الكتلة الجزيئية لغاز بمعلومية كثافته.
- يحسب تركيز المحلول بمعلومية حجم وكتلة المادة المذابة .
- يشرح مفهوم التحليل الكيميائى وأنواعه .
- يتعرف أنواع التحليل الكمى الحجمى .
- يتعرف أنواع التحليل الكمى الوزنى .
- يجرى تجربة تعادل حمض قوى وقلوى قوى باستخدام دليل مناسب.
- يكتسب مهارة الدقة فى استخدام الأدوات.
- يقدر أهمية «دراسة الحساب الكيميائى و التحليل الكمى للفرد و المجتمع .
- يكون اتجاهًا ايجابيًا نحو تكامل الرياضيات والعلوم معًا.

الحساب الكيميائى والتحليل الكمى

سبق وأن تعرفنا على مفهوم المول وأن المول الواحد من أى مادة يحتوى على عدد من الذرات أو الجزيئات أو الأيونات يعرف بعدد أفوجادرو (Avogadro's number) وهو يساوى ٦,٠٢ × ١٠^٢٣ . ويستخدم المول عادة فى الكيمياء لتحديد عدد الذرات أو الجزيئات أو الأيونات أو الإلكترونات أو التركيزات للمواد المختلفة لذا يجب معرفة علاقة المول بطرق التعبير الأخرى .

حجم الغازات والكتلة الجزيئية :

تشغل الكتلة الجزيئية مقدرة بالجرام من الغاز عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (٧٦٠ ملليمتر زئبق و٢٧٣ كالفن) حجمًا مقداره ٢٢,٤ لترًا . ويشار إليه بأنه جرام - حجم جزيئى أو الحجم الجزيئى . ولقد ارتبطت هذه العلاقة بالعالم جاى لوساك Gay-Lussac.

وينص قانون جاى لوساك على أن **حجوم الغازات الداخلة فى التفاعل والناتجة من التفاعل تكون بنسب محددة .**

مثال (١) :

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\,HCl\,(g)$$

يبين هذا التفاعل أن :

١ حجم من الهيدروجين + ١ حجم من الكلور = ٢ حجم من كلوريد الهيدروجين

مثال (٢) :

$$2H_2\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,H_2O\,(g)$$

يبين هذا التفاعل أن :

٢ حجم من الهيدروجين + ١ حجم من الأكسجين = ٢ حجم من بخار الماء

ويبين قانون أفوجادرو تلك العلاقة حيث ينص على أن **الحجوم المتساوية من الغازات تحت نفس الظروف من درجة الحرارة والضغط تحتوى على أعداد متساوية من الجزيئات .**

وذلك يعنى أن :

١ مول من أى غاز عند معدل الضغط ودرجة الحرارة يشغل ٢٢,٤ لتر وبذلك فإن ٣٢ جم أكسجين أو ٢ جم هيدروجين أو ٤٤ جم ثاني أكسيد الكربون تشغل ٢٢,٤ لتر . والحجم الذي يشغله ١ مول من أى غاز يحتوى على ٦,٠٢ × ١٠^٢٣ جزيئًا وبذلك فإن الحجوم المتساوية من كل الغازات المقاسة تحت نفس الظروف من ضغط ودرجة حرارة تحتوى عددًا متساويًا من الجزيئات .

حجم الغاز = عدد مولات الغاز × ٢٢,٤ لترًا عند معدل الضغط ودرجة الحرارة القياسى

مثال (١) :

احسب عدد المولات من غاز الامونيا (NH_3) فى حجم ٧٢ لترًا من الغاز مقاسًا عند معدل الضغط ودرجة الحرارة القياسى .

الحـل :

$$\text{عدد مولات الأمونيا} = \frac{\text{حجم الأمونيا باللتر}}{٢٢,٤} = \frac{٧٢}{٢٢,٤} = ٣,٢ \text{ مول}$$

مثال ٢ :

احسب حجم غاز ثانى أكسيد الكربون (CO_2) فى :

(أ) ٥ مول (ب) ٠,٥ مول من الغاز عند معدل الضغط ودرجة الحرارة القياسى .

الحـل :

(أ) حجم غازثانى أكسيد الكربون(CO_2) فى ٥ مول = ٥ × ٢٢,٤ = ١١٢ لتر

(ب) فى ٠,٥ مول = ٠,٥ × ٢٢,٤ = ١١,٢ لتر

مثال (٣) :

كم عدد اللترات من غاز الأكسجين تحت الظروف القياسية يمكن أن تنتج من تحلل ٤٢,٦ جرام من كلورات الصوديوم $NaClO_3$ إلى كلوريد الصوديوم و الأكسجين ؟

. [Na = 23 , Cl = 35.5 ,O = 16]

الحـل :

تكتب المعادلة موزونة :

$$2\,NaClO_3 \xrightarrow{\Delta} 2\,NaCl + 3O_2 \uparrow$$

٢١٣ جم ⟵ 2 NaCl + (٣ × ٢٢,٤) لتر

٤٢,٦ جم ⟵ (X) لتر

عدد لترات الأكسجين الناتجة = (٤٢,٦ ~~جم~~ × (٣ × ٢٢,٤) لتر) / ٢١٣ ~~جم~~ = ١٣,٤٤ لترًا

كثافة الغاز والكتلة الجزيئية :

حيث أن كثافة الغازات يعبر عنها بالجرام/لتر عند معدل الضغط ودرجة الحرارة فإنه يمكن استخدام علاقة الحجم الجزيئى والكتلة الجزيئية لحل بعض المسائل .

مثال (١) :

احسب الكتلة الجزيئية لغاز عندما تكون كثافته ١,٢٥ جم/لتر .

الحـل :

من المعروف أن ١ مول من الغاز تشغل ٢٢,٤ لترًا (عند معدل الضغط ودرجة الحرارة) وبضرب كتلة اللتر × حجم المول نحصل على الكتلة الجزيئية للغاز .

(١,٢٥ جم / ~~لتر~~) × (٢٢,٤ ~~لتر~~ / ١ مول) = ٢٨ جم /مول

مثال (٢) :

احسب كثافة الأكسجين تحت الظروف القياسية .

الحـل :

الأكسجين جزئ ثنائى الذرة O_2.

∴ الكتله الجزيئية = ٢ × ١٦ = ٣٢ جم/مول

وعليه فإن:

$$\frac{\text{٣٢ جم}}{\text{١ مول}} \div \frac{\text{٢٢,٤ لتر}}{\text{١ مول}} = \frac{\text{٣٢ جم}}{\text{١ مول}} \times \frac{\text{١ مول}}{\text{٢٢,٤ لتر}} = \text{١,٤٣ جم/لتر}$$

المول والمحاليل :

يحتاج الكيميائيون لمعرفة تركيز المحاليل التى يعبر عنها أحياناً جم/لتر أو (مول/لتر).

وعند ذوبان ١ مول من المادة فى الماء ويكمل المحلول إلى لتر واحد فإن التركيز الناتج هو ١ مول/لتر . ويمكن استخدام العلاقة التالية فى حساب التركيز :

$$\text{التركيز (مول/لتر)} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}}$$

مثال (١) :

احسب التركيز (مول/لتر) لمحلول هيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$) الناتج من إذابة ١٠ جم هيدروكسيد صوديوم صلب فى ٢٥٠ ملليلترًا من الماء .

[Na = 23 , O = 16 , H = 1]

الحـل :

١ مول من هيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$) يحتوى على ١ مول من الصوديوم ، ١ مول من الأكسجين وواحد مول من الهيدروجين وعليه فإن :

كتلة ١ مول من $NaOH$ = (١ × ٢٣) + (١ × ١٦) + (١ × ١)

= ٤٠ جم

عدد المولات من هيدروكسيد الصوديوم فى ١٠ جم

$$= \frac{\text{كتلة } NaOH}{\text{كتلة ١ مول } NaOH} = \frac{١٠}{٤٠} = \text{٠,٢٥ مول}$$

وحيث أن ٢٥٠ ملليلتر = $\frac{٢٥٠}{١٠٠٠}$ لترا = ٠,٢٥ لتر

$$\text{فإن تركيز هيدروكسيد الصوديوم} = \frac{\text{عدد مولات } NaOH}{\text{حجم المحلول باللتر}}$$

= $\frac{٠,٢٥}{٠,٢٥}$ = ١ مول/لتر

يتطلب الأمر أحيانًا حساب كتلة المادة التى تذاب لتحضير حجم من محلول ذو تركيز معين .

ويمكن استخدام العلاقة الآتية :

عدد المولات = التركيز (مول/لتر) × حجم المحلول (باللتر)

مثال (٢) :

احسب كتلة هيدركسيد البوتاسيوم (KOH) اللازمة لتحضير ٥٠٠ ملليلتر من محلول ٢ مول/لتر .

[K = 39 , O = 16 , H = 1]

الحل :

عدد مولات KOH = تركيز المحلول (مول/لتر) × حجم المحلول (باللتر)

= ٢ × $\frac{٥٠٠}{١٠٠٠}$ = ١ مول

كتلة ١ مول KOH = (١ × ٣٩) + (١ × ١٦) + (١ × ١)

= ٥٦ جرام

وعليه فإن كتلة هيدروكسيد البوتاسيوم فى ١ مول = عدد المولات × كتلة ١ مول

= ١ × ٥٦ = ٥٦ جرام

المول والمحاليل الأيونية :

تتعلق الأمثلة السابقة بعلاقة المول مع الذرات والجزيئات وهناك العديد من التفاعلات التى تحدث بين الأيونات فى المحاليل المائية .

تطبيق :

عند إذابة كلوريد الصوديوم فى الماء فإنه يتفكك إلى أيونى Na^+ و Cl^- وكل منهما محاطًا بجزيئات من الماء .

$$NaCl\ (s) + H_2O\ (l) \longrightarrow Na^+\ (aq.) + Cl^-\ (aq.)$$

فكل جزىء من NaCl يعطى أيونا من Na^+ وأيوناً من Cl^- والمول من NaCl يعطى مولاً من Na^+ ومولاً من Cl^- .

مثال (١) :

احسب عدد أيونات الكلوريد التى تنتج من إذابة ٣٩ جم من كلوريد الصوديوم فى الماء .

[Na = 23 , Cl = 35.5]

الحـل :

عدد المولات = $\frac{٣٩}{٥٨,٥}$ = $\frac{٢}{٣}$ مول

كل مول من NaCl يعطى مولاً من Cl^-

عدد مولات أيونات الكلوريد الناتجة من ٣٩ جم = $\frac{٢}{٣}$ × ١ = $\frac{٢}{٣}$ مول

عدد أيونات الكلوريد التى تنتج من ٣٩ جم كلوريد صوديوم = $\frac{٢}{٣}$ × ٦,٠٢ × ١٠^٢٣

= ٤ × ١٠^٢٣ أيون

مثال (٢) :

احسب عدد المولات من الأيونات التى تنتج من ذوبان ٧,١ جم من كبريتات الصوديوم فى الماء .

(Na = 23 ، S = 32 ، O = 16)

الحـل :

$$Na_2SO_4\ (s) + H_2O\ (l) \longrightarrow 2Na^+\ (aq.) + SO_4^{2-}\ (aq.)$$

الكتلة الجزيئية لكبريتات الصوديوم = (٢٣ × ٢) + (٣٢ × ١) + (١٦ × ٤) = ١٤٢ جم

كل جزىء من كبريتات الصوديوم ينتج أيونين من الصوديوم وأيون واحد من الكبريتات أى

أن الناتج مجموعه ٣ أيونات وبالتالى فإن المول الواحد من Na_2SO_4 ينتج ٣ مولات من الأيونات وبذلك فإن عدد المولات الناتجة من ذوبان ٧,١ جم من كبريتات الصوديوم = $\frac{٧,١}{١٤٢}$ = ٠,٠٥ مول.

عدد المولات الكلى من الأيونات الناتجة = ٣ × ٠,٠٥ = ٠,١٥ مول

التحليل الكيميائى :

سبق وأن ناقشنا بعض الطرق التى تستخدم فى تمييز المواد والتعرف عليها مثل نوع الروابط و شكل المركبات ودرجة ثباتها وتقدير درجات إنصهارها ودرجات تجمدها وذوبانيتها ونوعية تفاعلاتها ونواتج هذه التفاعلات من رواسب أو ألوان يمكن استخدامها فى التعرف على هذه المواد . وتعرف هذه الفحوصات بالتحليل الكيفى حيث يتم التعرف على مكونات المادة. أما تقدير تركيز أو كمية هذه المكونات فى العينة فإنها تعرف بالتحليل الكمى .

وتتناول الكيمياء التحليلية الطرق والأجهزة التى تستخدم فى التعرف على المواد وتقدير كمياتها . وهذه التحاليل تعطى معلومات هامة للغاية . وعلى سبيل المثال يمكن معرفة تركيب التربة والصخور لتحديد صلاحيتها للزراعة ومحتوى المياه والأغذية من الملوثات البيئية الضارة وكمية غازات أول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وأكاسيد النيتروجين فى الجو وكمية المكونات الفعالة فى الدواء وتركيز السكر فى الدم والبول وكذلك معرفة تركيز العديد من مكونات المنتجات الصناعية لتحديد صلاحيتها للاستخدام ويعبر عادة عن التركيز بطرق عديدة منها :

(١) النسبة المئوية (٪) الوزنية : محلول هيدروكسيد الصوديوم المائى ٥٪ يعنى أن كل ١٠٠ جرام من الماء تحتوى ٥ جرامات من هيدروكسيد الصوديوم .

(٢) المولارية (مول/لتر) : محلول حمض الهيدروكلوريك (٠,١٠ مولارى) يعنى أن كل لتر من المحلول يحتوى على ٠,١ مول أو ٣,٦٥ جرام من الحمض .

(٣) جزء فى المليون p.p.m : خليط من كربونات الصوديوم يحتوى على ٥ جزء فى المليون من كربونات الصوديوم يعنى ذلك أن كل ١,٠٠٠,٠٠٠ جزء من المخلوط يحتوى على ٥ جزء من كربونات الصوديوم وحيث أن الكيلوجرام يحتوى على مليون ملليجرام فإن هذا المخلوط يحتوى

الكيلوجرام منه على ٥ ملليجرامات كربونات صوديوم .

(١ كيلوجرام = ١٠٠٠ جرام = ١,٠٠٠,٠٠٠ ملليجرام)

(١ لتر = ١٠٠٠ ملليلتر)

وتنقسم طرق التحاليل الكمية الى :

(١) تحليل حجمى (٢) تحليل وزنى (٣) تحليل باستخدام الاجهزة

وسنتناول بالدراسة الطريقتين الأولى و الثانية فقط .

أولا :التحليل الحجمي : Volumetric Analysis

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجوم المواد المراد تقديرها وفى هذا النوع من التحاليل فإن حجمًا معلومًا من المادة المراد تحديد تركيزها يضاف إليه محلول من مادة معلومة التركيز حتى يتم التفاعل الكامل بين المادتين . ويعرف المحلول معلوم التركيز بالمحلول القياسي . وتعرف هذه العملية التى يتم فيها إضافة حجوم معلومة من مادة معلومة التركيز إلى محلول مادة أخرى مجهولة التركيز بالمعايرة (Titration) .

ولإختيار المحلول القياسى يجب معرفة التفاعل المناسب الذى يتم بين محلولي المادتين . وهذه التفاعلات قد تكون :

(١)- تفاعلات تعادل و تستخدم فى تقدير الأحماض والقواعد .

(٢) - تفاعلات أكسدة واختزال وتستخدم فى تقدير المواد المؤكسدة والمختزلة .

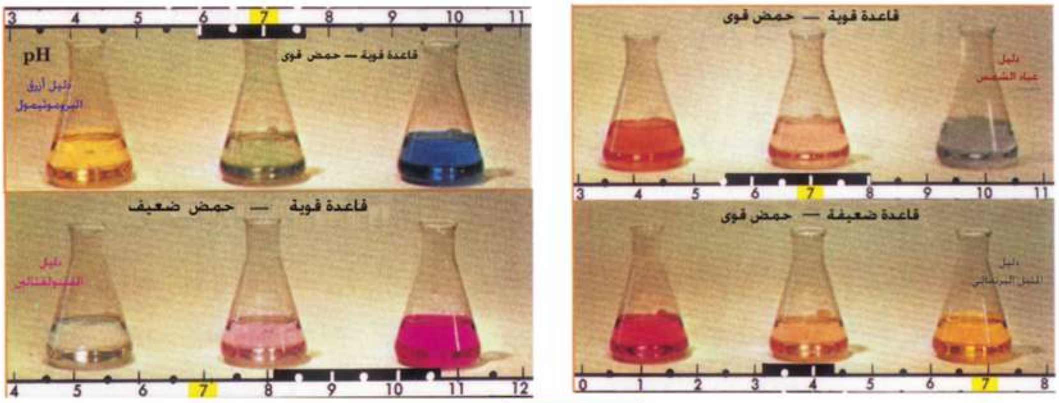
(٣) - تفاعلات الترسيب وتستخدم فى تقدير المواد التى يمكن أن تعطى نواتج شحيحة الذوبان فى الماء .

فإذا كانت المادة المراد تقديرها حامضًا يستخدم فى المعايرة محلول قياسى من قلوى أو قاعدة (هيدروكسيد صوديوم أو كربونات صوديوم) وإذا كانت المادة المراد تقديرها ذات خصائص قاعدية يستخدم محلول قياسى معلوم التركيز من الحمض لمعايرتها وهكذا .

وللتعرف على النقطة التى يتم عندها تمام التفاعل End Point تستخدم أدلة Indicators يتغير لونها بتغيير وسط التفاعل .

ويبين الجدول الآتى بعض الأدلة المستخدمة فى تفاعلات التعادل شكل (٦-١) :

الدليل	اللون فى الوسط الحامضي	اللون فى الوسط القاعدي
الميثيل البرتقالي	أحمر	أصفر
الفينولفثالين	عديم اللون	أحمر
عباد الشمس	أحمر	أزرق
أزرق بروموثيمول	أصفر	أزرق



شكل (٦-١)



شكل (٦-٢)

ويمكن إيضاح ذلك فى تقدير محلول من هيدروكسيد الصوديوم مجهول التركيز بالمعايرة مع محلول قياسى معلوم التركيز(٠,١ مولاري) من حمض الهيدروكلوريك حيث ينقل حجم معلوم (٢٥ ملليلترا) من محلول القلوى إلى دورق مخروطى باستخدام ماصة ويضاف إليه قطرتين من محلول دليل مناسب (ميثيل برتقالى أو فينولفثالين) وتملأ السحاحة بالمحلول القياسي من حمض الهيدروكلوريك . يضاف محلول الحمض بالتدريج إلى المحلول القلوى شكل (٦-٢) حتى يتغير لون الدليل مشيراً إلى نهاية التفاعل (نقطة التعادل) الذى يمكن تمثيله على النحو التالى

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

فإذا كان حجم الحمض المضاف من السحاحة حتى نقطة تمام التفاعل هو ٢١,٠ ملليلتراً .

فإن عدد المولات من الحمض المضاف $= \dfrac{\text{الحجم} \times \text{التركيز}}{١٠٠٠}$

$= \frac{٠,١ \times ٢١,٠}{١٠٠٠} = ٢,١ \times ١٠^{-٣}$ مول

وهذا يعنى أن عدد المولات من هيدروكسيد الصوديوم الموجودة فى ٢٥ ملليلترًا من المحلول

$= ٢,١ \times ١٠^{-٣}$ مول

وعدد المولات الموجودة فى ١ لتر $= \frac{٢,١ \times ١٠^{-٣} \times ١٠٠٠}{٢٥} = ٠,٠٨٤$ مول

وبالتالي فإن تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم = ٠,٠٨٤ مول/لتر

ولتبسيط طريقة الحساب تستخدم العلاقة :

$$\frac{M_1V_1}{M_a} = \frac{M_2V_2}{M_b}$$

حيث : M_1 = تركيز الحمض المستخدم (مول / لتر)

V_1 = حجم الحمض المستخدم فى المعايرة (ملليلتر)

M_a = عدد المولات من الحمض فى معادلة التفاعل

M_2 = تركيز القلوى المستخدم (مول/لتر)

V_2 = حجم القلوى المستخدم فى المعايرة (ملليلتر)

M_b = عدد المولات من القلوى فى معادلة التفاعل

	هيدروكسيد الصوديوم	حمض الهيدروكلوريك
وفى المثال السابق فإن:	$\frac{M_2V2}{M_b}$	$= \frac{M_1V_1}{M_a}$
	$\frac{M_2 \times ٢٥}{١}$	$= \frac{٠,١ \times ٢١}{١}$

تركيز القلوى $M_2 = \frac{٠,١ \times ٢١ \times ١}{٢٥ \times ١} = ٠,٠٨٤$ مول / لتر

مثال (١) :

أجريت معايرة ٢٠ ملليلترا من محلول هيدروكسيد الكالسيوم $[Ca(OH)_2]$ باستخدام حمض هيدروكلوريك ٠,٥ مولارى وعند تمام التفاعل استهلك ٢٥ ملليلترا من الحمض .احسب تركيز هيدروكسيد الكالسيوم (مول / لتر).

الحـل

$$2\,HCl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O$$

حمض هيدروكلوريك   هيدروكسيد الكالسيوم

$$\frac{M_1V_1}{M_a} = \frac{M_2V_2}{M_b}$$

$$\frac{٠,٥ \times ٢٥}{٢} = \frac{M_2 \times ٢٠}{١}$$

تركيز هيدروكسيد الكالسيوم $M_2 = \frac{١ \times ٠,٥ \times ٢٥}{٢ \times ٢٠} =$ ٠,٣١٢٥ مول / لتر

مثال (٢) :

مخلوط من مادة صُلبة يحتوى على هيدروكسيد الصوديوم وكلوريد الصوديوم . لزم لمعايرة ٠,١ جرام منه حتى تمام التفاعل ١٠ ملليلتر من ٠,١ مولاري حمض هيدروكلوريك . احسب نسبة هيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط .

الحـل

عدد مولات حمض الهيدروكلوريك المستخدم = $\frac{٠,١ \times ١٠}{١٠٠٠}$ = ٠,٠٠١ مول

والمعروف أن ١ مول من هيدروكسيد الصوديوم يتفاعل مع ١ مول من حمض الهيدروكلوريك وبذلك فإن : عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم = ٠,٠٠١ مول

١ مول من هيدروكسيد الصوديوم = ٤٠ جم

كتلة هيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط = ٤٠ × ٠,٠٠١ = ٠,٠٤ جرام

نسبة هيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط = $\frac{٠,٠٤}{٠,١} \times ١٠٠ = ٤٠\%$

ثانيا: التحليل الكمى الوزنى : Gravimetric analysis

يعتمد التحليل الوزنى على فصل المكون المراد تقديره . ثم تعيين كتلته وباستخدام الحساب الكيميائى يمكن حساب كميته . ويتم فصل هذا المكون بإحدى طريقتين :

أ- طريقة التطاير

ب- طريقة الترسيب

(أ) طريقة التطاير :

تبنى هذه الطريقة على أساس تطاير العنصر أو المركب المراد تقديره وتجرى عملية التقدير أما بجمع المادة المتطايرة وتعيين كتلتها أو بتعيين مقدار النقص فى كتلة المادة الأصلية .

مثال محلول :

إذا كانت كتلة عينة من كلوريد الباريوم المتهدرت $BaCl_2.X\ H_2O$ هى ٢,٦٩٠٣ جم ، وسخنت تسخينـًا شديدًا إلى أن ثبتت كتلتها فوجدت ٢,٢٩٢٣ جم .احسب النسبة المئوية لماء التبلر من الكلوريد المتهدرت ، ثم أوجد عدد جزيئات ماء التبلر و صيغته الجزيئية .

(O = 16 , H=1 , Cl = 35,5 , Ba = 137)

الحل :

كتلة ماء التبلر = ٢,٦٩٠٣ - ٢,٢٩٢٣ = ٠,٣٩٨ جم

أى أن ٢,٢٩٢٣ جرام كلوريد باريوم غير متهدرت ترتبط مع ٠,٣٩٨ جم ماء تبلر

∴ النسبة المئوية لماء التبلر = $\frac{٠,٣٩٨ \times ١٠٠}{٢,٦٩٠٣}$ = ١٤,٧٩ ٪

∵ الصيغة الجزيئية $Ba\ Cl_2$ (٧١+١٣٧) = ٢٠٨ ترتبط مع (س) جم ماء تبلر

∴ س (كتلة ماء التبلر فى الصيغة الجزيئية) = $\frac{٢٠٨ \times ٠,٣٩٨}{٢,٢٩٢٣}$ = ٣٦,١١٤ جم

∵ الكتلة الجزيئية للماء = (١ × ٢) + (١٦ × ١) = ١٨ جم

∴ عدد جزيئات ماء التبلر = $\frac{٣٦,١١٤}{١٨}$ = ٢,٠٠٦ جزىء

∴ الصيغة الجزيئية لكلوريد الباريوم المتهدرت هى $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

(ب) طريقة الترسيب :

و تعتمد هذه الطريقة على ترسيب العنصر أو المكون المراد تقديره على هيئة مركب نقي قليل الذوبان وذو تركيب كيميائي معروف وثابت .ويفصل هذا المركب عن المحلول بالترشيح على ورقة ترشيح عديمة الرماد (نوع من ورق الترشيح يحترق احتراقًا كاملا ولا يترك أى رماد) .وتنقل ورقة الترشيح وعليها الراسب في بوتقة احتراق وتحرق تماما حتى تتطاير مكونات ورقة الترشيح ويبقى الراسب . ومن كتلة الراسب يمكن تحديد كتلة العنصر أو المركب . مثال ذلك ترسيب الباريوم على صورة كبريتات باريوم .

مثال محلول :

أضيف محلول كبريتات الصوديوم إلى محلول من كلوريد الباريوم حتى تمام ترسيب كبريتات الباريوم وتم فصل الراسب بالترشيح والتجفيف فوجد أن كتلته = ٢جم .

احسب كتلة كلوريد الباريوم فى المحلول.

$$(O = 16 , S = 32 , Cl = 35.5 , Ba = 137)$$

الحل :

يجب كتابة معادلة التفاعل موزونة ثم تحسب الكتل الجزيئية للمواد المطلوب إيجاد العلاقة بينها وهي هنا كلوريد وكبريتات الباريوم

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

٢٠٨ جم ⟵ ٢٣٣جم

(س)جم ⟵ ٢ جم

∴ س (كتلة كلوريد الباريوم) = $\frac{٢٠٨ \times ٢}{٢٣٣}$ = ١,٧٨٥ جم

التقويم

١- احسب كتلة ٠,٥ مول من الماء .

٢- احسب عدد جزيئات ٠,٢ مول من ثاني أكسيد الكربون .

٣- احسب عدد جزيئات ١٦ جرام من ثاني أكسيد الكبريت .

٤- احسب كتلة ٣ × ١٠^٢٠ ذرة من الصوديوم .

٥- احسب كتلة الصوديوم اللازم لإنتاج ٢٩,٢٥ جم كلوريد صوديوم .

٦- احسب كتلة أكسيد الكالسيوم الناتج من التحلل الحرارى لمول من كربونات الكالسيوم .

٧- احسب عدد جزيئات بخار الماء الناتجة من تفاعل ٠,١ جم من الهيدروجين مع كمية كافية من الأكسجين .

٨- احسب عدد المولات من الأكسجين اللازم لحرق ٦٨ جم أمونيا :

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

٩- احسب كتلة أكسيد النيتريك الناتجة من التفاعل السابق .

١٠- الصيغة الكيميائية لفيتامين (C) هى $(C_6H_8O_6)$ احسب عدد جزيئات الفيتامين الموجودة فى قرص من الفيتامين كتلته ٠,٢٥ جرام.

١١- يقوم جسم الإنسان بتحويل الجلوكوز $C_6H_{12}O_6$ الموجود فى الأغذية إلى ثاني أكسيد الكربون والماء وفقاً للمعادلة الآتية :

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O$$

فإذا تناول شخص قطعة من الحلوى تحتوى على ١٤,٢ جم جلوكوز . أحسب كتلة الماء التى تتكون فى الجسم .

١٢- كربيد السيليكون مادة تستعمل فى تحضير أوراق السنفرة وينتج من التفاعل الكيميائي :

$$SiO_2 + 3\,C \longrightarrow SiC + 2\,CO$$

احسب كتلة SiC التى تنتج من تفاعل ١٥ جم كربون .

١٣- معادلة التفاعل الضوئى فى النباتات كالآتي :

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$$

احسب كتلة الماء التى تلزم للتفاعل مع ٢٠ جم من ثاني أكسيد الكربون طبقاً للمعادلة السابقة .

١٤- أول أكسيد الكربون أحد ملوثات الهواء ينتج من احتراق الوقود . احسب كتلة أول أكسيد الكربون بالجرام الموجودة فى ٢,٦١ مول منه .

١٥- مركب كربونات الليثيوم (Li_2CO_3) يستخدم فى علاج حالات الاكتئاب . أحسب كتلة عنصر الليثيوم فى ١ جم من كربونات الليثيوم .

١٦- الأدرينالين هرمون يفرز فى الدم فى أوقات الشد العصبى وصيغته الكيميائية $C_9H_{13}NO_3$. احسب كتلة الأكسجين الموجودة فى ٠,١ جم منه .

١٧- يستخدم الهيدرازين (N_2H_4) وقودًا لبعض أنواع الصواريخ . احسب كتلة النيتروجين الناتج من أكسدة ٢٠ جم من الهيدرازين .

$$N_2H_4 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$$

١٨- غاز الميثان (CH_4) هو المكون الرئيسى للغاز الطبيعى ويحترق طبقًا للمعادلة :

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

احسب كتلة الأكسجين اللازمة لإنتاج ٣٫٥ جم من غاز ثاني أكسيد الكربون .

١٩- يحتوى خام أكسيد الحديد على ٣٠ ٪ من أكسيد الحديد (Fe_2O_3) . كم طناً من الخام يلزم لإنتاج طن واحد من الحديد .

٢٠- أوجد كتلة الكلور التى تنتج بالتحليل الكهربائى لـ٢٠٠ جرام من كلوريد الصوديوم .

٢١- أجريت معايرة لمحلول هيدروكسيد الصوديوم (٢٥ ملليلتر) مع حمض الكبريتيك ٠٫١ مولارى فكان حجم الحمض المستهلك عند نقطة التكافؤ هى ٨ ملليلتر . احسب تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم .

٢٢- احسب حجم حمض الهيدروكلوريك (٠٫١ مولارى) اللازم لمعايرة ٢٠ ملليلتر من محلول كربونات الصوديوم (٠٫٥ مولارى) حتى تمام التفاعل .

٢٣- اوجد كتلة هيدروكسيد الصوديوم المذابة فى ٢٥ ملليلتر والتى تستهلك عند معايرة ١٥ ملليلتر من حمض الهيدروكلوريك (٠,١ مولارى) .

٢٤- عند أكسدة ١/٢ جرام من خام الماجنتيت (Fe_3O_4) ليتحول إلى أكسيد الحديد (III) نتج ٠,٤١١ جرام من Fe_2O_3 . احسب النسبة المئوية للأكسيد الأسود Fe_3O_4 فى الخام .

٢٥- أذيب ٢ جرام من كلوريد الصوديوم (غير النقى) فى الماء و أضيف إليه وفرة من نترات الفضة فترسب ٤,٦٢٨ جرام من كلوريد الفضة . احسب نسبة الكلور فى العينة .

الباب الثانى

الاتزان الكيميائى

الأهداف

في نهاية دراسة الطالب لباب الاتزان الكيميائي ينبغي أن يكون قادراً على أن :

- يعرف النظام المتزن.
- يوضح العوامل التي تؤثر في معدل التفاعل الكيميائي.
- يكتب نص قانون فعل الكتلة.
- يطبق قانون فعل الكتلة على التفاعلات المتزنة ويحسب ثابت الاتزان.
- يعدد العوامل التي تؤثر على حالة الاتزان.
- يكتب نص قاعدة لوشاتيلييه.
- يجري بعض الحسابات المتعلقة بالاتزان الكيميائي.
- يوضح مفهوم الاتزان الأيوني.
- يشرح تأين الماء والحاصل الأيوني للماء.
- يوضح مفهوم الأس الهيدروجيني «الرقم الهيدروجيني» ودلالته على المحاليل المائية.
- يشرح مفهوم التميؤ «التحلل المائي» .
- يوضح مفهوم حاصل الإذابة وتطبيقاته .
- يجري بعض الحسابات المتعلقة بالاتزان الكيميائي .
- يقدر عظمة الخالق في الدقة المتناهية لخلق الكون .
- يقدر جهود العلماء في تقدم علم الكيمياء.

الاتزان الكيميائى
Chemical Equilibrium

النظام المتزن هو نظام ساكن على المستوى المرئى و نظام ديناميكى على المستوى غير المرئى .

فإذا وضعت كمية من الماء فى إناء مغلق على موقد نشاهد حدوث عمليتين متضادتين أو متعاكستين هما عمليتا التبخير والتكثيف، فى بداية التسخين يكون معدل تبخير الماء هى العملية السائدة يصحبها زيادة فى الضغط البخارى (هو ضغط بخار الماء الموجود فى الهواء عند درجة حرارة معينة) وتستمر عملية التبخير حتى يتساوى الضغط البخارى مع ضغط بخار الماء المشبع (وهو أقصى ضغط لبخار الماء يمكن أن يتواجد فى الهواء عند درجة حرارة معينة).

وبذلك تحدث حالة اتزان بين سرعة التبخير وسرعة التكثيف ويكون عندها عدد جزيئات الماء التى تتبخر مساو لعدد جزيئات البخار التى تتكثف .

$$\text{ماء (سائل)} \underset{\text{استرجاع}}{\overset{\text{تبخير}}{\rightleftharpoons}} \text{ماء (بخار)}$$

وكما يحدث اتزان فى الأنظمة الفيزيائية يحدث أيضا اتزان فى العديد من التفاعلات الكيميائية و يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية إلى نوعين هما :

١- تفاعلات تامة (غير انعكاسية) .

٢- تفاعلات انعكاسية .

(١) التفاعلات التامة Complete Reactions

يتضح هذا النوع من التفاعلات فى الأمثلة الآتية :

أ- عند إضافة محلول كلوريد الصوديوم إلى محلول نترات الفضة نلاحظ تكون راسب أبيض من كلوريد الفضة.

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow NaNO_3 + AgCl\downarrow$$

ب - إذا وضع شريط من الماغنسيوم فى محلول حمض هيدروكلوريك يتصاعد غاز الهيدروجين .

$$Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$$

تعتبر هذه التفاعلات تفاعلات تامة أو غير انعكاسية وذلك لخروج أحد النواتج من حيز التفاعل، فكلوريد الفضة يترسب فى التفاعل الأول، والهيدروجين يتصاعد فى المثال الثانى لذا تحدث هذه التفاعلات فى إتجاه واحد حيث لا تستطيع المواد الناتجة أن تتحد مع بعضها مرة أخرى لتكوين المواد المتفاعلة تحت ظروف التجربة .

(٢) التفاعلات الانعكاسية Reversible Reactions:

عند إضافة مول من حمض الخليك إلى مول من الكحول الإيثيلى فإن المتوقع من معادلة التفاعل الآتية تكون مول من الأستر (خلات الإيثيل) ومول من الماء .

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3\,COOC_2H_5 + H_2O$$

حمض خليك   كحول ايثيلى   (أستر) خلات الايثيل   ماء

ولكن إذا اختبرنا محلول التفاعل بورقة عباد الشمس زرقاء نجدها تحمر رغم أن المواد الناتجة من التفاعل متعادلة التأثير على عباد الشمس . فما سبب هذه الحموضة إذن ؟

التفاعل السابق ليس من التفاعلات المنتهية والتى تسير فى إتجاه تكوين النواتج فقط ولكنه يعتبر من التفاعلات المنعكسة التى تسير فى كلا الاتجاهين الطردى والعكسى .

الإتجاه الطردى : $CH_3COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3\,COOC_2H_5 + H_2O$

الإتجاه العكسى : $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3\,COOH + C_2H_5OH$

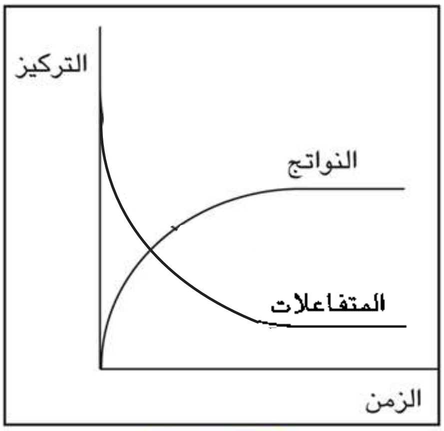
وبالتالى فإن المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل تكون موجودة باستمرار فى حيز التفاعل وهذا يفسر حموضة خليط التفاعل لوجود حمض الخليك .

الاتزان الكيميائى فى التفاعلات الانعكاسية : هو نظام ديناميكى يحدث عندما يتساوى معدل التفاعل الطردى مع معدل التفاعل العكسى وتثبت تركيزات المتفاعلات والنواتج ويظل الاتزان قائماً طالما كانت جميع المواد المتفاعلة والناتجة موجودة فى وسط التفاعل (لم يتصاعد غاز ولم يتكون راسب) وما دامت ظروف التفاعل مثل درجة الحرارة أو الضغط ثابتة .

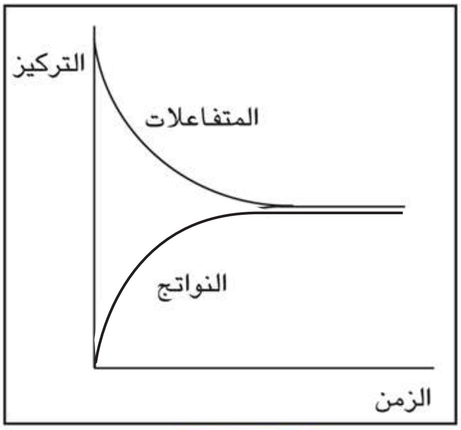
وقد يكون بلوغ حالة الاتزان بطيئًا أو سريعًا وسنستعرض فيما يلى العوامل التى تؤثر على معدل الاتزان الكيميائى .

معدل التفاعل الكيميائى
Rate of Chemical Reaction

تقاس سرعة التفاعل الكيميائى بتغير تركيز المواد المتفاعلة فى وحدة الزمن ويعبر عن وحدات التركيز بالمول فى كل لتر من المحلول وعن الزمن بالدقائق أو الثوانى . وأثناء حدوث التفاعل الكيميائى التام يقل تركيز المواد المتفاعلة إلى أن تستهلك تمامًا ويزداد تركيز المواد الناتجة من التفاعل شكل (٧-١) . أما فى حالة التفاعلات الانعكاسية فإن زيادة تركيز المواد الناتجة وقلة تركيز المواد المتفاعلة يستمران إلى أن يصلا إلى حالة اتزان شكل (٧ - ٢) .



شكل (٧-١)



شكل (٧-٢)

ومن التفاعلات الكيميائية ما ينتهى فى وقت قصيرة جداً وهى التفاعلات اللحظية مثل تفاعل نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم حيث ينتج راسب من كلوريد الفضة الأبيض بمجرد خلط المواد المتفاعلة .

وهناك تفاعلات معدلها بطئ نسبياً مثل تفاعل الزيوت مع الصودا الكاوية لتكوين الصابون والجليسرين وهناك تفاعلات يتطلب حدوثها شهوراً عديدة مثل تفاعل تكوين صدأ الحديد .

العوامل التى تؤثر على معدل (سرعة) التفاعل الكيميائى :

تتأثر سرعة التفاعل الكيميائى بعدد من العوامل هى :

١- طبيعة المواد المتفاعلة .
٢- تركيز المواد المتفاعلة .
٣- درجة حرارة التفاعل .
٤- الضغط .

٥- العوامل الحفازة .
٦- الضوء .

(١) طبيعة المواد المتفاعلة : يقصد بطبيعة المواد المتفاعلة عاملان مهمان هما :

أ- نوع الترابط فى المواد المتفاعلة :

عندما تكون المواد المتفاعلة أيونية مثل تفاعل كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة فإن هذه التفاعلات تكون لحظية وسريعة جداً لأن أيونات المواد المتفاعلة تتفاعل بسرعة بمجرد خلطها - أما التفاعلات التى تتم بين المواد المرتبطة بالروابط التساهمية مثل التفاعلات العضوية فتكون بطيئة عادة .

ب- مساحة السطح المعرض للتفاعل :

تلعب درجة تجزئة المادة دورًا مهمًا فى زيادة سرعة التفاعل، فإذا أحضرت كتلتين متساويتين من فلز الخارصين أحدهما على هيئة مسحوق والأخرى عبارة عن كتلة واحدة ووضعت كلاً على حدة فى أنبوبة اختبار وأضفت إلى كل أنبوبة حجمين متساويين من حمض الهيدروكلوريك المخفف فإنك تشاهد أن التفاعل فى حالة المسحوق ينتهى فى وقت أقل من التفاعل فى حالة الكتلة الواحدة . أى أنه كلما زادت مساحة السطح المعرض للتفاعل بين المواد المتفاعلة كلما كان معدل التفاعل أسرع .

(٢) تركيز المواد المتفاعلة :

كلما زاد عدد الجزيئات المتفاعلة (أى كلما زاد التركيز) زادت فرص التصادم وزادت سرعة التفاعل .

وقد أوجد العالمان النرويجيان جولدبرج Guldberg وفاج Waage القانون الذى يعبر عن العلاقة بين سرعة التفاعل الكيميائى وتركيز المواد المتفاعلة وهو ما يعرف بقانون فعل الكتلة .

قانون فعل الكتلة Law of Mass Action

يتناول هذا القانون تأثير التركيز على معدل التفاعل وينص على :

عند ثبوت درجة الحرارة تتناسب سرعة التفاعل الكيميائى تناسبًا طرديًا مع حاصل ضرب التركيزات الجزيئية لمواد التفاعل (كل مرفوع لأس يساوى عدد الجزيئات أو الأيونات فى معادلة التفاعل الموزونة).

ولتوضيح قانون فعل الكتلة يمكنك إجراء التجربة الآتية :

عند إضافة محلول كلوريد الحديد (III) (ذو اللون الأصفر الباهت) تدريجيًا إلى محلول ثيوسيانات الأمونيوم (عديم اللون) يصير لون خليط التفاعل أحمر دموى لتكون ثيوسيانات الحديد (III) ويمكن تمثيل التفاعل بالاتزان التالى :

$$FeCl_3 + 3NH_4SCN \rightleftharpoons Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl$$

كلوريد الحديد(III)	ثيوسيانات الأمونيوم	ثيوسيانات الحديد (III)
(أصفر باهت)	(عديم اللون)	(أحمر دموى)

فإذا أضيف مزيدًا من كلوريد الحديد (III) نجد أن لون المحلول يزداد إحمرارًا مما يدل على تكوين مزيد من ثيوسيانات الحديد (III) .

وعندما يتساوى معدل التفاعل العكسى (r_2) والطردى (r_1) فى التفاعل السابق فإن التفاعل يكون قد وصل إلى حالة اتزان . ويعبر عن كلا المعدلين للتفاعل بما يأتى :

$$r_1 \propto [FeCl_3]\,[NH_4SCN]^3$$

$$r_1 = k_1[\,Fe\,Cl_3\,]\,[\,NH_4SCN]^3$$

$$r_2 \propto [Fe(SCN)_3]\,[NH_4Cl]^3$$

$$r_2 = k_2\,[\,Fe\,(SCN)_3]\,[\,NH_4Cl]^3$$

والأقواس المستطيلة [ ] تدل على التركيزات بوحدات مول/لتر أما k_1 , k_2 فهما ثابتا معدل التفاعل الطردى والعكسى على الترتيب وعند الاتزان يتساوى معدل التفاعلين .

$$r_1 = r_2$$

$$k_1[FeCl_3]\,[NH_4SCN]^3 = k_2[Fe(SCN)_3]\,[NH_4Cl]^3$$

$$\frac{k_1}{k_2} = Kc = \frac{[Fe(SCN)_3]\,[\,NH_4Cl]^3}{[FeCl_3]\,[NH_4SCN]^3}$$

وخارج قسمة $\frac{k_1}{k_2}$ مقدار ثابت يرمز له بالرمز Kc ويعرف بثابت الاتزان لهذا التفاعل .

مثال : احسب ثابت الاتزان للتفاعل

$$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

إذا علمت أن تركيزات اليود والهيدروجين ويوديد الهيدروجين عند الاتزان هى على الترتيب ٠,٢٢١ ، ٠,٢٢١ ، ١,٥٦٣ مول/لتر .

الحـل :

$$\text{ثابت الاتزان } Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$Kc = \frac{(١,٥٦٣)^٢}{٠,٢٢١ \times ٠,٢٢١} = ٥٠$$

ويلاحظ ما يلى:

(أ) أن القيم الصغيرة لثابت الاتزان (أقل من الواحد الصحيح) تعنى أن تركيز النواتج (فى البسط) أقل من تركيز المواد المتفاعلة (فى المقام) مما يعنى أن التفاعل لا يسير بشكل جيد نحو تكوين النواتج وأن التفاعل العكسى له دور فعال .

مثال ذلك ذوبانية كلوريد الفضة فى الماء :

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$Kc = [Ag^+]\,[Cl^-] = 1.7 \times 10^{-10}$$

(ب) قيمة Kc فى التفاعل السابق تدل على أن كلوريد الفضة شحيح الذوبان فى الماء .

(جـ) أما القيم الكبيرة لثابت الاتزان تعنى أن التفاعل يستمر إلى قرب نهايته . أى أن التفاعل الطردى هو السائد مثال ذلك تفاعل الكلور مع الهيدروجين :

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}\ ,\ Kc = 4.4 \times 10^{32}$$

(د)لا يكتب تركيز الماء أو المواد الصلبة و الرواسب فى معادلة حساب ثابت الإتزان حيث أنها تعتبر ذات تركيز ثابت مهما اختلفت كميتها كذلك يعتبر تركيز الماء أو المذيب بوجه عام ثابتاً لأن قيمته لا تتغير بدرجة ملموسة .

(٣) تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل :

يمكن تفسير تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائى فى ضوء نظرية التصادم التى تفترض أنه يشترط لحدوث التفاعل الكيميائى أن تصطدم جزيئات المواد المتفاعلة بحيث تكون الجزيئات المتصادمة ذات السرعات العالية جداً فقط هى التى تتفاعل لأن طاقتها الحركية العالية تمكنها من كسر الروابط بين الجزيئات فيحدث التفاعل الكيميائى. وعلى ذلك لابد أن يمتلك الجزىء حد أدنى من الطاقة الحركية لكى يتفاعل عند الاصطدام ، ويسمى هذا الحد الأدنى بطاقة التنشيط .

وتعرف **طاقة التنشيط** : بأنها الحد الأدنى من الطاقة التى يجب أن يمتلكها الجزئ لكى يتفاعل عند الاصطدام . وتسمى الجزيئات ذات الطاقة الحركية المساوية لطاقة التنشيط أو تفوقها بالجزيئات المنشطة . ونستنتج من هذه النظرية أن زيادة درجة الحرارة يزيد نسبة الجزيئات المنشطة وبالتالى يزيد معدل التفاعل الكيميائى . وقد وجد أن كثيراً من التفاعلات الكيميائية تتضاعف سرعتها تقريباً إذا ارتفعت درجة الحرارة بمقدار عشر درجات مئوية .

تجربة لايضاح تأثير درجة الحرارة على سرعة تفاعل متزن:

- إذا أحضرنا دورق زجاجى يحتوى غاز ثانى أكسيد النيتروجين المعروف بلونه البنى المحمر ووضعناه فى إناء به مخلوط مبرد ، نجد أن حدة اللون تخف تدريجياً حتى يزول اللون البنى المحمر شكل (٧-٣).



شكل (٧ - ٣)

وإذا أخرج الدورق من المخلوط المبرد ثم ترك ليعود إلى درجة حرارة الغرفة (٢٥°م) نجد أن اللون البنى المحمر يبدأ فى الظهور ولا يلبث أن يعود إلى ما كان عليه وتزداد درجة

اللون كلما ارتفعت درجة الحرارة ويمكن تمثيل ما حدث بالاتزان التالى :

$$2NO_2 \underset{\text{تسخين}}{\overset{\text{تبريد}}{\rightleftharpoons}} N_2O_4 + Heat$$

بنى محمر — عديم اللون

نستنتج من التجربة السابقة أن إزاحة (امتصاص) الحرارة من تفاعل متزن طارد للحرارة ينتج عنها سير التفاعل فى الاتجاه الطردى الذى ينتج فيه حرارة .

٤- تأثير الضغط :

تجدر الإشارة إلى أن تركيز المواد فى المحاليل يعبر عنها عادة بالمولارية ويتم التعبير عنها بوضع المادة بين قوسين مربعين [ ] أما إذا كانت المواد الداخلة فى التفاعل أو الناتجة منه فى الحالة الغازية فإن التعبير عن التركيز يتم عادة باستخدام ضغطها الجزئى .

وعلى سبيل المثال يحضر غاز النشادر فى الصناعة من عنصريه طبقاً للتفاعل التالى :

$$N_2 + 3H_2 \underset{\Delta}{\overset{\text{ضغط مرتفع وتبريد}}{\rightleftharpoons}} 2NH_3 \qquad , \quad \Delta H = -92KJ$$

نلاحظ أن ٤ جزيئات تتفاعل لينتج جزيئين أى أن تكوين النشادر يكون مصحوباً بنقص فى عدد الجزيئات ، وبالتالى بنقص فى الحجم ، وقد وجد أنه بالضغط والتبريد يزداد معدل تكون غاز النشادر . نستنتج من المثال السابق أن زيادة الضغط أو التبريد على تفاعل غازى متزن تجعله ينشط فى الاتجاه الذى يقل فيه الحجم .

ويعبر عن ثابت الاتزان فى هذه الحالة بالرمز Kp للدلالة على تركيز المواد معبراً عنه بالضغط الجزئى :

$$Kp = \frac{P^2(NH_3)}{P(N_2) \times P^3(H_2)}$$

كما يمكن التعبير عن ثابت الاتزان أيضاً بدلالة التركيز المولارى .

مثال : أحسب ثابت الاتزان Kp للتفاعل :

$$N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

إذا كانت الضغوط هى ٢ ضغط جو ، ١ ضغط جو ، ٠٫٢ ضغط جو للغازات NO_2, O_2, N_2 على الترتيب .

الحل :

$$Kp = \frac{P^2(NO_2)}{P(N_2) \times P^2(O_2)} = \frac{(2)^2}{0.2 \times 1^2} = 20$$

∴ ثابت الاتزان = ٢٠

من جملة المشاهدات السابقة وغيرها استطاع العالم الفرنسى "Le Chatelier" أن يضع قاعدة تعرف باسمه وهى تصف تأثير العوامل المختلفة من تركيز وحرارة وضغط على الأنظمة المتزنة .

قاعدة لوشاتلييه : Le Chatelier Principle

إذا حدث تغير فى أحد العوامل المؤثرة على نظام فى حالة اتزان مثل التركيز ، الضغط ، درجة الحرارة فإن النظام ينشط فى الاتجاه الذي يقلل أو يلغى تأثير هذا التغير .

(٥) تأثير العوامل الحفازة :

علمت مما سبق أن التفاعلات البطيئة تحتاج إلى تسخين لكى تسير بمعدل أسرع ولكن إذا كنا بصدد تطبيق هذه التفاعلات فى الصناعة فإن تكاليف الطاقة اللازمة للتسخين لإحداث هذه التفاعلات ستكون عالية مما يؤدى إلى رفع أسعار السلع المنتجة لتحميل تكاليف الطاقة على أسعارها .

ومن هنا يبرز دور الكيميائى فى المصنع الذى يتضمن البحث عن أفضل السبل لزيادة الإنتاج وتحسينه بأقل التكاليف ، وقد وجد أن معظم التفاعلات البطيئة يمكن إسراعها باستعمال مواد تزيد من معدلها دون الحاجة لزيادة درجة الحرارة ، وتعرف هذه المواد بالعوامل الحفازة Catalysts .

ويعرف العامل الحفاز بأنه مادة يلزم منها القليل لتغير معدل التفاعل الكيميائى دون أن تتغير أو تغير من وضع الاتزان .

ويقوم العامل الحفاز بتقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل فهو يسرع التفاعل العكسى والطردى في نفس الوقت .

وتستخدم الحفازات فى أكثر من ٩٠٪ من العمليات الصناعية مثل صناعة الأسمدة والبتروكيماويات والأغذية . وتوضع فى المحولات الحفزية المستخدمة فى شكمانات السيارات لتحويل غازات الاحتراق الملوثة للجو إلى نواتج آمنة والحفازات هى عناصر فلزية أو أكاسيدها أو مركباتها. وتعمل الانزيمات (وهى جزيئات من البروتين تتكون فى الخلايا الحية) كعوامل حفز للعديد من العمليات البيولوجية والصناعية .

(٦) تأثير الضوء :

تتأثر بعض التفاعلات الكيميائية بالضوء ويعتبر التمثيل الضوئى مثالاً لذلك حيث يقوم الكلوروفيل فى النبات بامتصاص الضوء وتكوين الكربوهيدرات فى وجود ثانى أكسيد الكربون والماء. كما أن أفلام التصوير تحتوى على بروميد فضة فى طبقة جيلاتينية وعندما يسقط الضوء عليها فإنه يعمل على أكتساب أيون الفضة الموجب لإلكترون من أيون البروميد السالب ليتحول إلى فضة ويمتص البروم المتكون فى الطبقة الجيلاتينية وكلما زادت شدة الضوء زادت كمية الفضة المتكونة .

$$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$$

الاتزان الأيونى

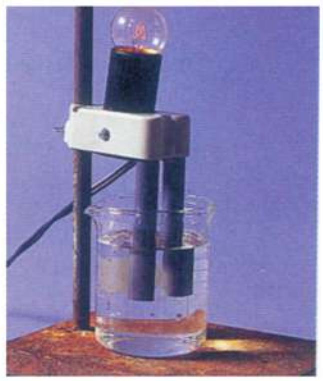
تطبيقات قانون فعل الكتلة على حالات الاتزان الأيونى :

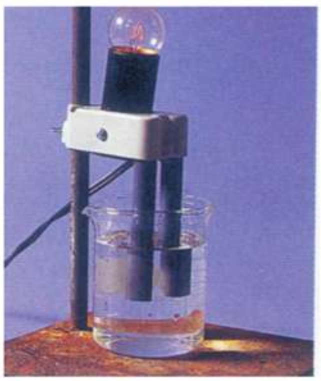
أولاً : المحاليل الإلكتروليتية :

هناك مواد صلبة متأينة تماماً مثل كلوريد الصوديوم وعند ذوبان مثل هذه المواد فى الماء فإنها تتفكك إلى أيوناتها الموجبة والسالبة ومحاليل هذه المواد موصلة جيدة للتيار الكهربى . وتعرف هذه المواد بالمركبات الأيونية وترتبط أيوناتها الموجبة والسالبة بقوى الجذب الإلكتروستاتيكية .

أما المركبات التساهمية فتكون الروابط بين ذراتها تساهمية مثل غاز كلوريد الهيدروجين الجاف وحمض الخليك النقى . وفى وجود الماء تتأين هاتان المادتان . غير أن غاز كلوريد الهيدروجين يكون تأينه ١٠٠٪ تقريباً بينما حمض الخليك يكون تأينه محدودًا جدًا . ويمكن الاستدلال على ما سبق بإجراء التجارب التالية :

تجربة (١) : اختبر التوصيل الكهربى لحمض الخليك النقى وغاز كلوريد الهيدروجين الذائب فى البنزين باستخدام الجهاز المبين بالشكل (٧-٤) . تشاهد أن المصباح لا يضئ فى كلتا الحالتين مما يدل على أن كلا المحلولين لا يحتوى على أيونات تعمل على توصيل التيار .





شكل (٧-٤)

تجربة (٢) : أذب ١/١٠ مول من غاز كلوريد الهيدروجين فى لتر من الماء وبالمثل أذب ١/١٠ مول من حمض الخليك النقى فى لتر من الماء وبذلك يكون لديك محلولان متساويان فى التركيز من حمض الخليك وحمض الهيدروكلوريك . اختبر التوصيل الكهربى لهذين المحلولين

تشاهد أن المصباح يضئ بشدة مع حمض الهيدروكلوريك ويضئ إضاءة خافتة مع حمض الخليك مما يدل على أن الأول يحتوى على وفرة من الأيونات بخلاف الثانى .

تجربة (٣) : اختبر تأثير تخفيف كلا المحلولين السابقين على توصيل التيار الكهربى (شدة إضاءة المصباح) وذلك بتخفيفهما إلى ٠,٠١ مولار ، ٠,٠٠١ مولار . ولاحظ ما يحدث .

تلاحظ أن شدة إضاءة المصباح لا تتأثر بتخفيف حمض الهيدروكلوريك بينما تزداد بتخفيف حمض الخليك .

الاستنتاج : نستنتج من جملة التجارب السابقة :

أن المركبات التساهمية مثل غاز كلوريد الهيدروجين الجاف وحمض الخليك (الأستيك) النقى تتأين فى وجود الماء ويكون تأين كلوريد الهيدروجين تأينًا تامًا بينما تأين حمض الخليك (الاستيك) محدودًا جدًا ، وهذا يعكس التوصيل الجيد لمحلول الحمض الأول للتيار الكهربى ويكون التوصيل الردئ لمحلول الحمض الثانى . ولذلك لا يتأثر تأين حمض الهيدروكلوريك بالتخفيف بينما يزداد تأين حمض الخليك بالتخفيف دلالة على وجود جزيئات من الحمض لم تتأين .

وعلى ضوء المشاهدات السابقة يمكن تمثيل تأين كلا من الحامضين كما يلى :

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

والجدول التالى يبين قيم ثابت التأين لبعض الأحماض الضعيفة .

اسم الحمض	الصيغة الجزيئية	ثابت التأين (Ka)
كبريتوز	H_2SO_3	١,٧ x ١٠^-٢
هيدروفلوريك	HF	٦,٧ x ١٠^-٤
نيتروز	HNO_2	٥,١ x ١٠^-٤
خليك (استيك)	CH_3COOH	١,٨ x ١٠^-٥
كربونيك	H_2CO_3	٤,٤ x ١٠^-٧
بوريك	H_3BO_3	٥,٨ x ١٠^-١٠

أيون الهيدرونيوم :

لا يوجد أيون الهيدروجين (البروتون) الناتج من تأين الأحماض فى محاليلها المائية منفرداً ولكنه ينجذب إلى زوج الالكترونات الحر الموجود على ذرة أكسجين أحد جزيئات الماء ويرتبط مع جزئ الماء برابطة تناسقية ويعرف هذا البروتون بالبروتون المماه Hydrated أو أيون الهيدرونيوم ويرمز له بالرمز $[H_3O]^+$.

$$HCl + H_2O \longrightarrow [H_3O]^+ + Cl^-$$

ويمكن بلورة المفاهيم السابقة كما يلى :

التأين : هو عملية تحول جزيئات غير متأينة إلى أيونات .

التأين التام : يحدث فى الالكتروليتات القوية وفيه تتحول كل الجزيئات غير المتأينة إلى أيونات .

التأين الضعيف : يحدث فى الالكتروليتات الضعيفة وفيه يتحول جزء ضئيل من الجزيئات غير المتأينة إلى أيونات . وتوجد فى المحلول باستمرار حالتان متعاكستان هما تفكك الجزيئات إلى أيونات واتحاد الأيونات لتكوين جزيئات وتنشأ حالة اتزان بين الأيونات والجزيئات غير المتفككة ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة :

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

مادة إلكتروليتية ضعيفة   أيونات مفككة

ويعرف هذا النوع من الاتزان بالاتزان الأيونى :

الاتزان الأيونى: ينشأ هذا النوع من الاتزان فى محاليل الالكتروليتات الضعيفة بين جزيئاتها وبين الأيونات الناتجة.

ويمكن تطبيق قانون فعل الكتلة على محاليل الالكتروليتات الضعيفة فقط وذلك لأن الالكتروليتات القوية لا تحتوى محاليلها على جزيئات غير متفككة فهى تامة التأين . وقد تمكن «استفالد» عام ١٨٨٨ من إيجاد العلاقة بين درجة التفكك ألفا (α) والتركيز (C) بالمول/لتر للمحاليل .

قانون استفالد Ostwald :

نفرض أن لدينا حمضًا ضعيفًا أحادى البروتون صيغته الافتراضية HA. عند إذابته فى الماء يتفكك عدد من جزيئاته تبعاً للمعادلة :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا النظام المتزن فإن :

$$Ka = \frac{[H^+]\ [A^-]}{[HA]}$$

حيث تمثل $[H^+]$ ، $[A^-]$ ، $[HA]$ تركيزات كل من الأيونات الناتجة وجزيئات الحمض غير المتأينة عند حالة الاتزان Ka وهو ثابت تأين أو تفكك الحمض. فإذا افترضنا أن مولاً واحدًا من الحمض الضعيف (HA) قد أذيب فى (V) لتر من المحلول فعند الاتزان تكون :

$$\text{درجة التفكك} = \frac{\text{عدد المولات المتفككة}}{\text{عدد المولات الكلية قبل التفكك}}$$

فإذا كانت عدد المولات المتفككة (α) مول يكون عدد المولات غير المتفككة من HA = ($1 - \alpha$) مول وعدد مولات كل من H^+ و A^- الناتجة = α مول .

$$\text{وحيث أن التركيز (C)} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر (V)}}$$

تكون تركيزات المواد عند الاتزان بالمول لتر هى :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$\frac{(1-\alpha)}{V} \qquad \frac{\alpha}{V} \quad \frac{\alpha}{V}$$

وبالتعويض فى معادلة قانون فعل الكتلة فإن :

$$Ka = \frac{\left[\frac{\alpha}{V}\right]\left[\frac{\alpha}{V}\right]}{\left[\frac{1-\alpha}{V}\right]} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

وتعرف هذه العلاقة بقانون استفالد للتخفيف وهو يبين العلاقة الكمية بين درجة التأين (α) ودرجة التخفيف ويتضح منها :

أنه عند درجة الحرارة الثابتة فإن درجة التأين (α) تزداد بزيادة التخفيف (لتظل قيمة Ka ثابتة)، وفى حالة الالكتروليتات الضعيفة فإن درجة التأين (α) تكون صغيرة بحيث يمكن إهمالها وعليه فإن القيمة ($1-\alpha$) يمكن اعتبارها تساوى الواحد تقريباً وتصبح العلاقة :

$$Ka = \frac{\alpha^2}{V}$$

وحيث أن تركيز الحمض الضعيف (C) = $\frac{1}{V}$ مول / لتر

فيمكن كتابة المعادلة السابقة على النحو التالى:

$$Ka = \alpha^2 \times C$$

أى كلما زاد التخفيف (قل التركيز) زادت درجة التفكك والعكس صحيح .

مثال : احسب درجة التفكك فى محلول ٠,١ مولارى من حمض الهيدروسيانيك HCN عند ٢٥°م علماً بأن ثابت الاتزان للحمض K_a = ٧,٢٠ × ١٠$^{-١٠}$

الحل :

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$$

بتطبيق قانون (استفالد)

$$Ka = \alpha^2 \times C$$

$$٧,٢٠ \times ١٠^{-١٠} = \alpha^2 \times ٠,١$$

$$\therefore \alpha^2 = \frac{٧,٢ \times ١٠^{-١٠}}{٠,١} = ٧٢ \times ١٠^{-١٠}$$

$$\alpha = \sqrt{٧٢ \times ١٠^{-١٠}} = ٨,٥ \times ١٠^{-٥}$$

حساب تركيز أيون الهيدرونيوم للأحماض الضعيفة :

عندما يتفكك حمض ضعيف مثل حمض الخليك (تركيزه C) فى الماء حسب المعادلة :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$[1-\alpha] \qquad\qquad [\alpha] \qquad [\alpha]$$

فإن ثابت التفكك لهذا التفاعل $Ka = \dfrac{[CH_3COO^-]\ [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} =$ ١,٨ × ١٠-٥

ومن المعادلة السابقة فإن مقدار ما ينتج من أيونات الخلات CH_3COO^- يساوى مقدار ما ينتج من أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ :

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$$

وبذلك فإن قيمة ثابت الاتزان :

$$Ka = \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3COOH]}$$

ونظرًا لأن الحمض ضعيف فإن ما يتفكك منه مقدار ضئيل (α) يمكن إهماله ومن ذلك فإن تركيز حمض الخليك عند الاتزان ($C-\alpha$) = تركيز حمض الخليك الأصلى (C) وبالتعويض فى قانون ثابت الاتزان :

$$Ka = \frac{[H_3O^+]^2}{C}$$

فإن تركيز أيون الهيدرونيوم $[H_3O^+] = \sqrt{C \times Ka}$

مثال :

احسب تركيز أيون الهيدروجين فى محلول ٠,١ مولارى حمض خليك عند درجة ٢٥°م علمًا بأن ثابت الاتزان لهذا الحمض ١,٨ × ١٠-٥ .

الحل :

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-]\ [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0.1 \times 10^{-5} \times 1.8}$$ أى $\sqrt{٠,١ \times ١٠^{-٥} \times ١,٨}$

= $١,٣٤٢ \times ١٠^{-٣}$ مولارى

حساب تركيز أيون الهيدروكسيل للقواعد الضعيفة :

القواعد التى تتفكك فى المحلول المائى جزئيًا تسمى قواعد ضعيفة ويمكن حساب تركيز أيون الهيدروكسيل بنفس طريقة حساب تركيز أيون الهيدرونيوم السابق ذكرها وعلى سبيل المثال فإن النشادر من القواعد الضعيفة وعندما تذاب فى الماء يحدث التفاعل المتزن التالى :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\ [OH^-]}{[NH_3]} = ١,٨ \times ١٠^{-٥}$$

وتبين معادلة التفكك السابقة تكوين مول واحد من كل من أيونى NH_4^+ والهيدروكسيل .

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[NH_3]}$$

ونظراً لأن ثابت تفكك النشادر صغير فإن جزءاً قليلاً جداً منه يتفكك وعند الاتزان فإن تركيز الامونيا المتبقية $[NH_3]$ يساوى تركيز الأمونيا الأصلية (C_b).

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \quad , \quad [OH^-] = \sqrt{C_b \times K_b}$$

ثانياً : تأين الماء :

الماء النقى الكتروليت ضعيف يوصل التيار الكهربى توصيلاً ضعيفًا ويعبر عن تأينه بالاتزان التالى :

$$2H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

وللتبسيط يمكن كتابة المعادلة السابقة كالتالى :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

ويعبر عن ثابت الاتزان كما يلى :

$$K_c = \frac{[H^+]\ [OH^-]}{[H_2O]} = 10^{-14}$$

ونظرًا لأن مقدار ما يتأين من الماء لا يذكر كما يتضح من قيمة ثابت الاتزان فإن تركيز الماء غير المتأين يعتبر مقدارًا ثابتًا ومن ثم يؤول التعبير السابق إلى العلاقة التالية بعد إهمال تركيز الماء غير المتأين والذى يعتبر ثابت فى ثابت الاتزان .

$$K_w = [H^+]\ [OH^-] = 10^{-14}$$

وحيث إن الماء متعادل التأثير على عباد الشمس فيكون تركيز أيون الهيدروجين المسئول عن الحموضة مساويًا لتركيز أيون الهيدروكسيل المسئول عن القلوية ولذلك فإن :

$$K_w = [10^{-7}]\ [10^{-7}] = 10^{-14}$$

الحاصل الأيونى للماء (K_w) :

يعرف حاصل ضرب تركيزى أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل الناتجين من تأين الماء بالحاصل الأيونى للماء ويساوى ١٠-١٤ مول/لتر وهو مقدار ثابت فإذا زاد تركيز أيون الهيدروجين قل تركيز أيون الهيدروكسيل بنفس المقدار وإذا عرف تركيز أحد الأيونين أمكن معرفة تركيز الآخر.

الأس (الرقم) الهيدروجينى pH Value :

هو اللوغاريتم السالب (للأساس ١٠) لتركيز أيون الهيدروجين أى = - لو $[H^+]$

$$pH = -\text{لو}\ [H_3O^+]$$

الحرف (p) يعنى (-لو) .

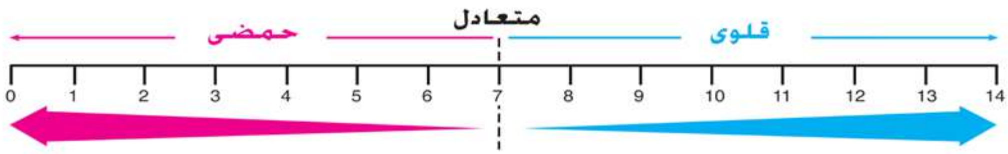
وهو أسلوب للتعبير عن درجة الحموضة أو القاعدية للمحاليل المائية فإذا رجعنا لمعادلة الحاصل الأيونى للماء وبأخذ اللوغاريتم السالب لهذه المعادلة فإنها تصبح :

$$-\text{لو}\ K_w = (-\text{لو}\ [H^+]) + (-\text{لو}\ [OH^-]) = -\text{لو}\ 10^{-14}$$

وباستبدال القيمة (- لو) بالحرف (p) فإن المعادلة تصبح :

$$pK_w = pH + pOH = ١٤$$

فالمحلول المتعادل يكون قيمة pH له ٧ وقيمة pOH ٧ والمحلول ذو الرقم الهيدروجينى ٥ مثلاً يكون الرقم الهيدروكسيلى له ٩ والمحلول ذو الرقم الهيدروجينى ٨ يكون الرقم الهيدروكسيلى له ٦ وعليه فإن المحاليل الحامضية يكون قيمة pH فيها أقل من ٧ والرقم الهيدروكسيلى أكبر من ٧ أما المحاليل القاعدية يكون قيمة pH فيها أكبر من ٧ والرقم الهيدروكسيلى أقل من ٧ .



ويبين الجدول التالى الرقم الهيدروجينى لبعض المحاليل :

المـــادة	الرقم الهيدروچينى
محلول ١ مولار حمض هيدروكلوريك	صفر
محلول ٠,١ مولار حمض هيدروكلوريك	١
العصير المعدى	١,٦ - ١,٨
عصير الليمون	٢,٣
الخل	٢,٩
عصير البرتقال	٣,٥
عصير العنب	٤,٠
عصير الطماطم	٤,٢
القهوة	٥,٠
ماء المطر	٦,٢
اللبن	٦,٣ - ٦,٦
البول	٥,٥ - ٧
الماء النقى	٧
اللعاب	٦,٢ - ٧,٤
الدم	٧,٣٥ - ٧,٤٥
ماء البحر	٨,٤
العصارة المرارية	٧,٨ - ٨,٦
مستحلب المانيزيا	١٠,٥
محلول ٠,١ مولار من الآمونيا	١١,٠
صودا الغسيل	١٢,٠
محلول ٠,١ مولار هيدروكسيد صوديوم	١٣,٠
محلول ١ مولار هيدركسيد صوديوم	١٤,٠

حامضى ← متعادل → قلوى

للإيضاح فقط .



شكل (٧-٥)

جهاز قياس الرقم الهيدروجينى
(pH meter)

ثالثاً : التحلل المائى للأملاح (التميؤ) Hydrolysis :

تجربة : أحضر أربع أنابيب اختبار وضع فى الأولى محلول كربونات الصوديوم وفى الثانية محلول كلوريد الامونيوم وفى الثالثة محلول اسيتات (خلات) الأمونيوم وفى الرابعة محلول كلوريد الصوديوم واكشف عن المحاليل الأربعة بورق عباد الشمس وتأكد من صحة البيانات الموضحة فى الجدول التالى.

تجـربــة	المشاهـدة	الاستنتاج
١- تأثير محلول Na_2CO_3	تزرق ورقة عباد الشمس	المحلول قاعدى
٢- تأثير محلول NH_4Cl	تحمر ورقة عباد الشمس	المحلول حمضى
٣- تأثير محلول CH_3COONH_4	لا تتأثر	المحلول متعادل
٤- تأثير محلول NaCl	لا تتأثر	المحلول متعادل

ويمكن تفسير نتائج الجدول السابق كما يلى :

١- تميؤ ملح كربونات الصوديوم (ملح مشتق من حمض ضعيف مع قاعدة قوية) :

يتأين الماء كألكتروليت ضعيف ليعطى أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل وعند إذابة كربونات الصوديوم فإنها تتفكك إلى أيونات صوديوم وأيونات كربونات :

$$2\,H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^-$$

$$Na_2CO_3 \longrightarrow CO_3^{2-} + 2Na^+$$

$$Na_2CO_3 + 2\,H_2O = H_2CO_3 + 2\,Na^+ + 2OH^-$$

ويلاحظ من التفاعل تكون حمض الكربونيك وأيونات كل من الصوديوم والهيدروكسيل ويرجع عدم تكوين هيدروكسيد الصوديوم إلى أنه الكتروليت قوى والمعروف أن الالكتروليتات القوية تكون تامة التأين ، أما تكون حمض الكربونيك فيعزى إلى اتحاد

أيونات الهيدروجين الناتجة من تأين الماء مع أيونات الكربونات فى المحلول وتعطى حمض الكربونيك ضعيف التأين ، وينشأ عن ذلك سحب مستمر لأيونات الهيدروجين من اتزان تأين الماء فيختل الاتزان ، ولكى يسترجع ثانية فإنه تبعًا لقاعدة لوشاتلييه تتأين جزيئات أخرى من الماء لتعوض النقص فى تركيز أيونات الهيدروجين الأمر الذى يترتب عليه تراكم أو زيادة تركيز أيونات الهيدروكسيل ويصبح تركيزها أكبر من تركيز أيونات الهيدروجين وعلى ذلك يكون الرقم الهيدروجينى أكبر من ٧ ويكون محلول كربونات الصوديوم قلوياً .

٢- تميؤ ملح كلوريد الأمونيوم (ملح مشتق من حمض قوى مع قاعدة ضعيفة) :

يمكن تمثيل ذوبان كلوريد الأمونيوم فى الماء بالمعادلات التالية :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \longrightarrow Cl^- + NH_4^+$$

$$NH_4Cl + H_2O = H^+ + Cl^- + NH_4OH$$

يتضح من التفاعل أنه ينتج من ذوبان كلوريد الأمونيوم فى الماء أيونات الهيدروجين وأيونات الكلوريد وهيدروكسيد الأمونيوم. ولا يتكون حمض الهيدروكلوريك لأنه الكتروليت قوى فيكون تام التأين (Cl^-, H^+) أى أن وجود أيونات الكلوريد لا تؤثر فى اتزان الماء أما أيونات الأمونيوم فهى تتفاعل مع أيونات الهيدروكسيل الناتجة من تأين الماء لتعطى هيدروكسيد الأمونيوم وهو الكتروليت ضعيف التأين ونتيجة لسحب أيونات الهيدروكسيل من اتزان تأين الماء يختل الاتزان ، ولكى يسترجع ثانية فإنه تبعًا لقاعدة لوشاتلييه تتأين جزيئات أخرى من الماء لتعوض النقص فى أيونات الهيدروكسيل ، وبذلك تتراكم أيونات الهيدروجين ويصبح تركيزها أكبر من تركيز أيونات الهيدروكسيل وبذلك يصبح المحلول حامضيًا.

٣- تميؤ ملح أسيتات(خلات) الأمونيوم (ملح مشتق من حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة):

يمكن تمثيل ذوبان أسيتات الأمونيوم فى الماء بالمعادلات الآتية :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$$
$$CH_3COONH_4 + H_2O = CH_3COOH + NH_4OH$$

وفى هذه الحالة يتكون حمض الخليك وهيدروكسيد الأمونيوم وكلاهما الكتروليت ضعيف مما يعنى أن تركيز أيونات الهيدروجين القليل الناتج من تأين الحمض الضعيف يكافئ تركيز أيونات الهيدروكسيل القليل الناتج من تأين القلوى الضعيف فيكون المحلول متعادلاً .

٤- تميؤ ملح كلوريد الصوديوم (ملح مشتق من حمض قوى مع قاعدة قوية) :

يمكن تمثيل ذوبان كلوريد الصوديوم فى الماء بالمعادلات الآتية :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$NaCl \longrightarrow Cl^- + Na^+$$
$$NaCl + H_2O = H^+ + OH^- + Cl^- + Na^+$$

وفى هذه الحالة لا يتكون حمض الهيدروكلوريك القوى والتام التأين وهيدروكسيد الصوديوم القلوى القوى والتام التأين ، لذا تبقى أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل الناتجين من تأين الماء كما هى ويكون المحلول متعادلاً.

مما سبق يمكن أن نستنتج أن **التميؤ هو عكس التعادل فعند ذوبان الملح فى الماء ينتج الحمض والقلوى المشتق منهما الملح وتعتمد الخاصية الحامضية والقاعدية لمحلول الملح على قوة كل من الحمض والقلوى الناتجين من ذوبان الملح فى الماء .**

رابعًا : حاصل الإذابة :

عند إضافة مذاب إلى كمية معينة من المذيب عند درجة حرارة معينة نجد أن المذيب يذيب كميات المذاب المضافة إليه ولا تستمر عملية الذوبان إلى ما لا نهاية حيث أننا نصل إلى مرحلة يتشبع فيها المحلول ولا يكون له قدرة على إذابة المزيد طالما بقى حجم المحلول ثابتًا ودرجة الحرارة ثابتة وبذلك فإن إضافة أية كمية من المذاب تترسب فى

المحلول وتنشأ حالة اتزان ديناميكى بين المادة الصلبة (المذاب) والمحلول (المذيب) وتكون سرعة الذوبان مساوية لسرعة الترسيب ويبقى تركيز المحلول ثابتاً ويمكن تطبيق قانون فعل الكتلة فى هذه الحالة .

فعند إذابة بروميد الرصاص شحيح الذوبان فى الماء .

$$PbBr_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Br^-$$

فإن ثابت الاتزان :

$$K_c = \frac{[Pb^{2+}][Br^-]^2}{[PbBr_2]}$$

وحيث أن تركيز $PbBr_2$ الصلب يظل ثابتًا تقريبًا فإن :

$$K_{sp} = [Pb^{2+}] \; [Br^-]^2$$

يعرف K_{sp} بحاصل الإذابة Solubility product وحاصل الإذابة لأى مركب أيونى شحيح الذوبان هوحاصل ضرب تركيز أيوناته مقدرة بالمول/لتر مرفوع كل منهـا لأس يساوى عـدد الآيونات والتى توجد فى حالة اتزان مع محلولها المشبع .

مثال : إذا كانت درجة ذوبان كلوريد الفضة AgCl هى ١٠-٥ مول/لتر . احسب قيمة حاصل الإذابة .

الحـل :

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$K_{sp} = [Ag^+] \; [Cl^-]$$

$$K_{sp} = 10^{-5} \times 10^{-5} = 10^{-10}$$

التقـويـم

السؤال الأول :

عرف ما يأتى :

١- الاتزان الكيميائى .
٢- ضغط بخار الماء المشبع فى الجو .
٣- التفاعلات التامة .
٤- التفاعلات الانعكاسية .
٥- معدل التفاعل .
٦- العامل الحفاز .
٧- قانون فعل الكتلة .
٨- قاعدة لوشاتلييه.
٩- حاصل الإذابة .
١٠- الحاصل الأيونى للماء .
١١- الأس الهيدروجينى
١٢- قانون استفالد .

السؤال الثانى :

ضع حرف (ع) أمام التفاعلات الانعكاسية وحرف (م) أمام التفاعلات التامة :

أ- $NaOH + HCl_{(aq.)} = NaCl_{(aq.)} + H_2O_{(aq.)}$

ب- $AgNO_{3(aq.)} + BaCl_{2(aq.)} = 2AgCl_{(s)} + Ba(NO_3)_{2(aq.)}$

جـ- $2Cu(NO_3)_{2(s)} = 2CuO_{(s)} + 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$

د- فى إناء مغلق $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)}$

السؤال الثالث :

اكتب فيما يلى :

أ- معدل التفاعل الكيميائى والعوامل التى تؤثر عليه .

ب- التفاعل المتزن والعوامل التى تؤثر عليه .

السؤال الرابع :

كيف يؤثر كل تغير من التغيرات الآتية على تركيز الهيدروجين فى النظام المتزن التالى:

$$H_{2\,(g)} + CO_{2\,(g)} \rightleftharpoons H_2O_{\,(g)} + CO_{\,(g)} \quad , \quad \Delta H = 41.1\ KJ$$

أ- إضافة المزيد من غاز ثانى أكسيد الكربون .

ب- إضافة المزيد من بخار الماء .

ج- إضافة عامل حفاز .

د- زيادة درجة الحرارة .

هـ- تقليل حجم الوعاء .

السؤال الخامس :

فى أى من التفاعلات الآتية تتوقع زيادة نسبة التفكك مع زيادة درجة الحرارة :

$$NO_{(g)} \rightleftharpoons 1/2\, N_{2\,(g)} + 1/2\, O_{2(g)} \; ; \; \Delta H = (-)$$

$$SO_{3\,(g)} \rightleftharpoons SO_{2\,(g)} + 1/2\, O_{2(g)} \; ; \; \Delta H = (+)$$

$$N_2H_{4\,(g)} \rightleftharpoons N_{2\,(g)} + 2\, H_{2(g)} \; ; \; \Delta H = (-)$$

السؤال السادس :

ما المحاليل الحمضية والقاعدية والمتعادلة فيما يلى :

أ - محلول pH له = ٣,٥ .

ب- محلول pH له = ٧,٠ .

جـ- محلول pH له = ٤,٠ .

د- محلول pH له = ١٢,٠ .

السؤال السابع :

أكتب المصطلح العلمى الذى تدل عليه كل من العبارات الآتية :

أ- التفاعلات التى تسير فى كلا الاتجاهين الطردى والعكسى وتكون المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل موجودة باستمرار فى حيز التفاعل (......................) .

ب- مقدار التغير فى تركيز المواد المتفاعلة فى وحدة الزمن (......................) .

جـ- عند ثبوت درجة الحرارة تتناسب سرعة التفاعل الكيميائى تناسباً طردياً مع حاصل ضرب التركيزات الجزيئية لمواد التفاعل (......................) .

د- إذا حدث تغير فى أحد العوامل المؤثرة على نظام فى حالة اتزان مثل الضغط أو التركيز أو درجة الحرارة فإن النظام ينشط فى الاتجاه الذى يقلل أو يلغى هذا التغير (......................) .

السؤال الثامن :

اذكر تجربة عملية لإثبات :

أ- تأثير التركيز على معدل التفاعل .

ب - تأثير درجة الحرارة على سرعة تفاعل متزن .

السؤال التاسع :

احسب قيمة ثابت الاتزان للتفاعل :

$$N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2\,(g)$$

عندما تكون التركيزات عند الاتزان $[N_2O_4]$ = ٠٫٢١٣ مول/لتر ، $[NO_2]$ = ٠٫٠٠٣٢ مول/لتر .

السؤال العاشر :

ما نسبة تأين محلول ٠٫١ مولارى من حمض الخليك .

(ثابت تأين حمض الخليك ١٫٨ × ١٠^{-٥}) .

السؤال الحادى عشر :

أى المواد الآتية تكون محاليلها المائية حامضية أو قاعدية أو متعادلة :

$(NH_4)_2CO_3$, KCl , NH_4NO_3 , $FeCl_3$

السؤال الثانى عشر :

اكتب معادلة ثابت الاتزان (Kc) للتفاعلات الآتية :

$$CO\,(g) + H_2O\,(g) \rightleftharpoons CO_2\,(g) + H_2\,(g)$$

$$4\,NH_3\,(g) + 3\,O_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,N_2\,(g) + 6\,H_2O\,(g)$$

السؤال الثالث عشر :

إذا كانت درجة تفكك حمض عضوى ضعيف أحادى البروتون تساوى ٣٪ فى محلول تركيزه ٠٫٢ مول/لتر . احسب ثابت التأين (Ka) لهذا الحمض .

السؤال الرابع عشر :

للتفاعل الآتى قيمتان لثابت الاتزان عند درجتى حرارة مختلفتين :

$$H_{2\,(g)} + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g)$$

(Kc) عند درجة حرارة ٨٥٠°م = ٦٧ وعند درجة حرارة ٤٤٨°م = ٥٠ . اذكر هل هذا التفاعل طارد أم ماص للحرارة ؟

السؤال الخامس عشر :

إذا علم أن قيمة الحاصل الأيونى للماء K_w = ١ × ١٠$^{-١٤}$ عند ٢٥°م . املء الفراغات فى الجدول الآتى عند هذه الدرجة :

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
١ × ١٠$^{-١١}$	....	....	....
....	١ × ١٠$^{-٥}$	....	....
....	....	٦	....
....	....	....	١٢

الباب الثالث

الكيمياء الكهربية

الأهــــداف

في نهاية دراسة الطالب لباب الكيمياء الكهربية ينبغى أن يكون قادرًا على أن :

- يفسر التفاعلات التى تحدث فى الخلية الجلفانية ودور القنطرة الملحية.
- يبين المقصود بقطب الهيدروجين القياسى واستخدامه فى قياس جهود الأقطاب القياسية.
- يحسب القوة الدافعة الكهربية للخلية الجلفانية.
- يكتب الرمز الاصطلاحى للخلية الجلفانية.
- يتعرف أنواع مختلفة من الخلايا الجلفانية.
- يقيس عمليا جهود بعض الأقطاب.
- يحقق قانونا فاراداى عمليا.
- يحسب كمية المادة المترسبة باستخدام قوانين فاراداى.
- يوضح نواتج التحليل الكهربى لمحاليل ومصاهير الأملاح.
- يكتب التفاعلات التى تحدث عند الأقطاب فى الخلايا الإلكتروليتية.
- يميز بين الخلايا الجلفانية والخلايا الإلكتروليتية.
- يتعرف تطبيقات الخلايا الإلكتروليتية.
- يقدر دور الكيمياء الكهربية فى خدمة الإنسان.
- يقدر دور العلماء فى تقدم الكيمياء الكهربية.

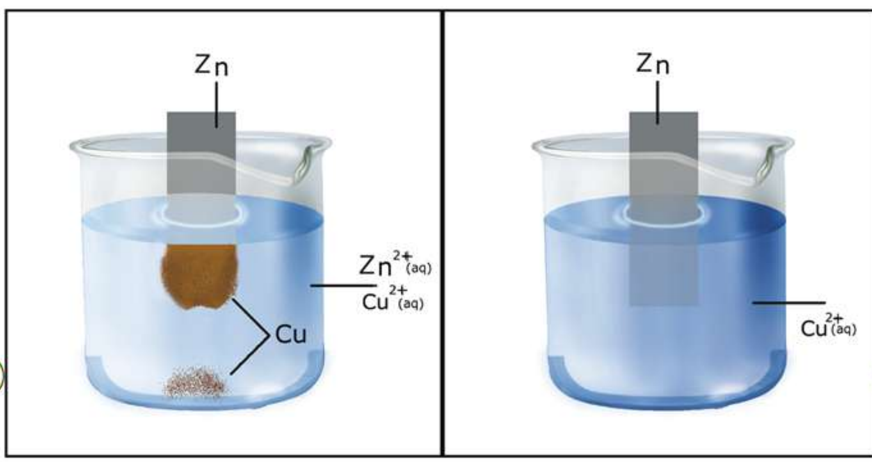
الكيمياء الكهربية
Electrochemistry

مقدمة:

تعتبر الطاقة الكهربية أهم أنواع صور الطاقة وأكثرها صداقة للبيئة، ويهتم علم الكيمياء الكهربية بدراسة التحول المتبادل بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربية من خلال تفاعلات الأكسدة والاختزال. وهى التفاعلات التى تنتقل فيها الالكترونات من أحد المواد المتفاعلة إلى المادة الأخرى الداخلة معها فى تفاعل كيميائى، والتجربة التالية تبين أحد تفاعلات الأكسدة إختزال.

تجربة:

- إغمس صفيحة من الخارصين فى محلول كبريتات النحاس (الزرقاء اللون)، كما بالشكل (٨-١أ).
- سوف تلاحظ أن فلز النحاس بدأ يترسب على سطح صفيحة الخارصين بينما بدأ فلز الخارصين فى الذوبان فى المحلول كما بالشكل (٨-١ب).
- وإذا استمر ذلك لفترة طويلة سوف تلاحظ أن لون محلول كبريتات النحاس الأزرق قد قل وربما أصبح عديم اللون ويزداد ذوبان الخارصين.



شكل (٨-١ب) شكل (٨-١أ)

إن ما حدث هو تفاعل أكسدة واختزال تلقائى يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية:

أكسدة

$$Zn^{\circ} + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu^{\circ}$$

اختزال

ويلاحظ أن هذا التفاعل يتكون من نصفى تفاعل:

- تفاعل أكسدة: $Zn^{\circ} \longrightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$

فيه تفقد كل ذرة خارصين (Zn°) الكترونين وتتحول إلى أيون خارصين (Zn^{2+}) الذى يترك سطح صفيحة الخارصين ويذوب وينتشر فى المحلول.

- تفاعل اختزال: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cu^{\circ} \downarrow$

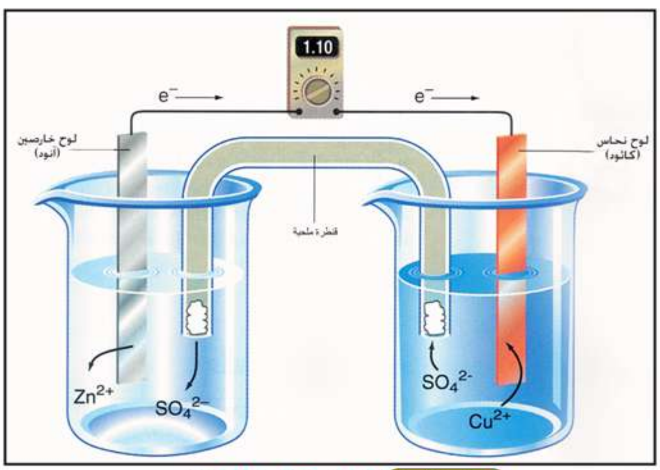
وفيه يكتسب كل أيون نحاس (Cu^{2+}) فى المحلول الكترونين (القادمين من نصف خلية الخارصين) ويتحول إلى فلز النحاس (Cu°) الذى يترسب على سطح صفيحة الخارصين.

وقد نجح العلماء فى ترتيب نظام يعرف بالخلايا الجلفانية والتى روعى فيها فصل مكونات نصفى الخلية مع اتصالهما عن طريق قنطرة ملحية والسماح للإلكترونات أن تمر فى سلك بين نصفى الخلية وبذلك يمكن الحصول على تيار كهربى ناتج من تفاعل الأكسدة والاختزال التلقائى الذى يحدث فى الخلية الجلفانية.

وهناك نوع آخر من الخلايا الكهربية تستخدم فيها طاقة كهربية من مصدر خارجى (بطارية جافة) لإحداث تفاعلات أكسدة واختزال (غير تلقائية) - ويعرف هذا النوع بالخلايا الالكتروليتية Electrolytic Cells أو خلايا التحليل الكهربى Electrolysis cells.

أولاً: الخلايا الجلفانية Galvanic cells:

وهى نوع من الخلايا الكهربية التى يمكن الحصول منها على تيار كهربى نتيجة حدوث تفاعل أكسدة - اختزال تلقائى - ومن أمثلتها خلية (دانيال) كالمبينة بشكل (٨ - ٢):



شكل (٨-٢) الخلية الجلفانية

وتتكون هذه الخلية من لوح من فلز النحاس (قطب النحاس) وآخر من فلز الخارصين (قطب الخارصين) كل منهما مغمور فى محلول أحد أملاحه وذلك فى إنائين منفصلين ويوصل بين المحلولين بقنطرة ملحية وكل إناء بما فيه يعرف بنصف خلية - ويعرف لوح النحاس فى هذه الخلية بالمهبط أو الكاثود (Cathode) وهو القطب الموجب فى الخلية بينما يعرف لوح الخارصين بالمصعد أو الأنود (Anode) وهو القطب السالب فى الخلية - أما المحلول الموجود فى كل نصف خلية فيعرف بالإلكتروليت Electrolyte.

وعند توصيل قطبى الخلية بسلك معدنى موصل يحدث مرور تيار كهربى .

ويمكن توضيح تفاعل الأكسدة - الاختزال الحادث فى هذه الخلية فيما يلى:

أ- عند الأنود (Anode):

(أكسدة) $$Zn^{\circ} \longrightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$$

ب- عند الكاثود (Cathode):

(اختزال) $$Cu^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cu^{\circ} \downarrow$$

ويكون التفاعل الكلى الحادث فى الخلية (شكل ٨ - ٢) هو مجموع تفاعلى نصفى الخلية

أكسدة

$$Zn^{\circ} + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu^{\circ}$$

اختزال

ويتوقف مرور التيار الكهربى بين نصفى الخلية عندما يذوب كل فلز الخارصين فى نصف خلية الخارصين - أو تنضب أيونات النحاس بسبب ترسبها على هيئة ذرات نحاس (Cu°) فى نصف خلية النحاس.

وقد إتفق على تمثيل الخلية الجلفانية لأى عنصرين برمز اصطلاحى كالمبين بالمثال التالى:

$$Zn^{\circ} \;\Big|\; \underset{(xM)}{Zn^{2+}} \;\Big\|\; \underset{(xM)}{Cu^{2+}} \;\Big|\; Cu^{\circ}$$

حيث يمثل الخط الرأسى المفرد الحد الفاصل بين قطب العنصر والمحلول الالكتروليتى لأيوناته بينما الخط الرأسى المزدوج فيمثل الحد الفاصل بين المحلولين فى نصفى الخلية

(أو القنطرة الملحية). ولاحظ أن عملية الأكسدة تحدث دائما عند المصعد (الأنود) بينما عملية الاختزال تحدث عند المهبط (الكاثود) فى الخلايا الكهربية بأنواعها.

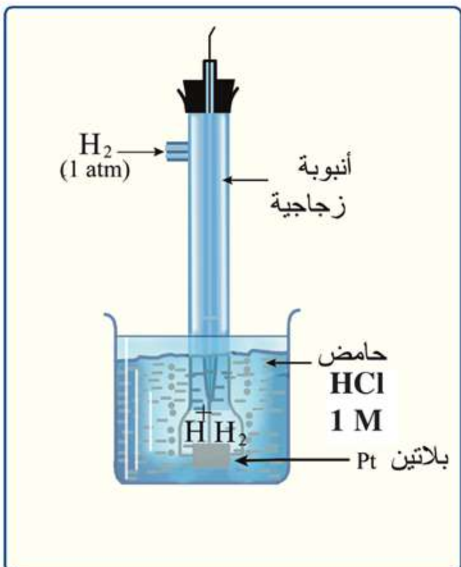
ما القنطرة الملحية Salt bridge ؟ وما أهميتها فى الخلايا الجلفانية؟

القنطرة الملحية فى الخلايا الجلفانية (مثل خلية دانيال) عبارة عن أنبوبة زجاجية على هيئة حرف U تملأ بمحلول الكتروليتى (مثل كبريتات الصوديوم Na_2SO_4) لا تتفاعل أيوناته مع أيونات محاليل نصفى الخلية ولا مع مواد أقطاب الخلية الجلفانية. وتقوم القنطرة الملحية بالتوصيل بين محلولى نصفى الخلية وتمنع الاتصال المباشر بين المحلولين كما تقوم بمعادلة الأيونات الموجبة والسالبة التى تتكون فى محلولى نصف الخلية نتيجة تفاعل الأكسدة والاختزال فى نصف خلية الخارصين ونصف خلية النحاس على التوالى وغياب القنطرة الملحية فى الخلية الجلفانية يؤدى إلى توقف تفاعل الأكسدة والاختزال وبالتالى يتوقف مرور التيار الكهربى فى السلك الخارجى الموصل بين نصفى الخلية.

قياس جهود الأقطاب Electrode Potentials

لاتوجد طريقة مؤكدة ومباشرة لقياس الفرق المطلق فى الجهد الكهربى بين قطب فلز ومحلول أيوناته فى الخلايا الجلفانية فى حين أن الفرق بين جهدى قطبى الخلية الجلفانية يمكن قياسه بسهولة. وذلك عن طريق تكوين خلية جلفانية من قطبين أحدهما القطب المراد قياس جهده والآخر قطب قياسى ذو جهد ثابت ومعلوم - ثم قياس القوة الدافعة الكهربية للخلية (جهد الخلية) ومنها يمكن حساب جهد القطب غير المعلوم.

وقد اتفق العلماء على استخدام قطب الهيدروجين القياسى كقطب قياسى يمكن أن تقاس جهود أقطاب العناصر الأخرى بمعلومية جهده الذى يساوى صفر.



شكل (٨ - ٣) قطب الهيدروجين القياسى

ويتكون قطب الهيدروجين القياسى كما هو مبين بالشكل (٨ - ٣) من صفيحة من البلاتين (١سم٢) مغطاة بطبقة اسفنجية من البلاتين الأسود يمرر عليها تيار من غاز الهيدروجين تحت ضغط ثابت مقداره واحد ضغط جوى ومغمورة فى محلول واحد مولار (1M) من أى حمض قوى - ويسمى قطب الهيدروجين تحت هذه الظروف بقطب الهيدروجين القياسى (S.H.E) وجهده = صفر. وبالطبع يتغير جهد هذا القطب عن الصفر بتغير تركيز أيون الهيدروجين فى المحلول أو بتغير الضغط الجزئى للغاز أو كلاهما.

ويرمز لنصف خلية الهيدروجين القياسية بالرمز الإصطلاحى $Pt + H_2(1atm.)/2H^+$ وكذلك الحالة فى أنصاف الخلايا الغازية.

سلسلة الجهود الكهربية للعناصر: The electromotive series

تمكن العلماء من قياس الجهود القطبية القياسية (E°) لأنصاف الخلايا لجميع العناصر الفلزية واللافلزية مقاسة بالنسبة لجهد قطب الهيدروجين القياسى .

وإذا ما رتبت هذه الجهود القياسية ترتيبا تنازليا بالنسبة لجهود الاختزال السالبة وتصاعديا بالنسبة لجهود الاختزال الموجبة بحيث تكون أكبر القيم السالبة فى أعلى السلسلة وأكبر القيم الموجبة فى أسفلها تحصل بذلك على ما يعرف بسلسلة الجهود الكهربية للعناصر (جدول رقم ١). وتوضح سلسلة الجهود الكهربية للعناصر الحقائق التالية:

أ- العناصر ذات الجهود الأكثر سالبية والتى تقع عند قمة السلسلة تعتبر عوامل مختزلة قوية - وهى الفلزات التى تتأكسد بسهولة أى أنها تفقد إلكتروناتها بسهولة عندما تدخل فى تفاعل مع أيونات أى عنصر يحتل مكانة أدنى فى سلسلة الجهود الكهربية.

ب- العناصر ذات الجهود الأكثر إيجابية والتى تقع عند النهاية السفلى للسلسلة تعتبر الصورة المتأكسدة لها (أى عندما تكون الفلزات على هيئة أيونات وتكون اللافلزات فى حالتها العنصرية) عوامل مؤكسدة قوية مثل جزيئات غاز الفلور (F_2) . بمعنى أنها ذات قدرة أكبر على إكتساب الالكترونات عندما تدخل فى تفاعل مع أى عنصر يحتل مكانه أعلى فى سلسلة الجهود الكهربية.

جـ- العناصر المتقدمة فى السلسلة تحل محل العناصر التى تليها فى محاليل أملاحها - وكلما زاد البعد فى الترتيب بين عنصرين زادت قدرة العنصر المتقدم (ذو الجهد الأكثر سالبية أو الأقل إيجابية) على طرد العنصر المتأخر (ذو الجهد الأقل سالبية أو الأكثر إيجابية) من مركباته.

د- جميع العناصر التى تقع فوق الهيدروجين فى سلسلة الجهود الكهربية تحل محل أيونات الهيدروجين فى المحاليل الحامضية (أى يتصاعد الهيدروجين)

مثال ذلك تفاعل عنصر الحديد مع حمض الهيدروكلوريك.

$$Fe^\circ + 2HCI \longrightarrow FeCI_2 + H_2 \uparrow$$

أكسدة

اختزال

وكلما زادت القيمة السالبة للجهد زاد الميل نحو الإحلال محل أيونات الهيدروجين.

أما العناصر ذات الجهود الموجبة أى التى تقع تحت الهيدروجين فى سلسلة الجهود الكهربية فلا يمكن لها أن تحل محل أيونات الهيدروجين فى محاليله.

وتجدر الإشارة هنا إلى أن الجهد القياسى لنصف خلية أى عنصر يأخذ إشارة سالبة أوموجبة ، فإذا كان التفاعل فى نصف خلية الخارصين مثلا عبارة عن عملية اختزال فإن الجهد هنا يعرف بجهد الاختزال القياسى(E°)

$$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn^\circ$$ (عملية اختزال)

وجهد الاختزال(E°) لنصف خلية الخارصين بالنسبة لجهد الهيدروجين القياسى يساوى - ٠٫٧٦ فولت ولكن جهد التأكسد لهذا العنصر يكون ذو إشارة مخالفة حيث يمثل هنا عملية أكسدة.

$$Zn^\circ \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ = + 0.76\ V$$

وعلى ذلك فإنه يمكن أيضا ترتيب سلسلة الجهود الكهربية للعناصر تبعاً لجهود الأكسدة القياسية ترتيبا تنازليا بالنسبة للجهود الموجبة وتصاعديا بالنسبة للجهود السالبة . كما هو مبين بالجدول رقم (١).

ويمكن حساب القوة الدافعة الكهربية لأى خلية جلفانية وذلك باستخدام جهد الاختزال أو جهد الأكسدة لنصفى الخلية أو كلاهما معا بحيث يكون لجهد الخلية الجلفانية قيمة موجبة دائما .

فجهد الاختزال القياسى لنصف خلية النحاس = + ٠٫٣٤ فولت

وجهد الأكسدة القياسى لنصف خلية النحاس = - ٠٫٣٤ فولت

أما جهد الاختزال القياسى لنصف خلية الخارصين = - ٠٫٧٦ فولت

بينما يكون جهد الأكسدة القياسى لنصف خلية الخارصين = + ٠٫٧٦ فولت

والقوة الدافعة الكهربية للخلية الجلفانية (ق.د.ك) = فرق جهدى الاختزال لنصفى الخلية

ق.د.ك = ٠٫٣٤ - (-٠٫٧٦) = ١٫١ فولت

ق.د.ك = فرق جهدى الأكسدة لنصفى الخلية

ق.د.ك = ٠,٧٦ - (-٠,٣٤) = ١,١ فولت

ق.د.ك = مجموع جهدى الأكسدة والاختزال لنصفى الخلية

ق.د.ك = ٠,٧٦ + ٠,٣٤ = ١,١ فولت

سلسلة الجهود الكهروكيميائية للعناصر :

نصف الخلية (نصف التفاعل)	جهد التأكسد القياسى (فولت)	جهد الاختزال القياسى (فولت)
$Li \rightleftharpoons Li^{+} + e^{-}$ (أكسدة → ، ← اختزال)	٣,٠٤٥	٣,٠٤٥-
$K \rightleftharpoons K^{+} + e^{-}$	٢,٩٢٤	٢,٩٢٤-
$Na \rightleftharpoons Na^{+} + e^{-}$	٢,٧١١	٢,٧١١-
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e^{-}$	٢,٣٧٥	٢,٣٧٥-
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e^{-}$	١,٦٧٠	١,٦٧٠-
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2e^{-}$	١,٠٢٩	١,٠٢٩-
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^{-}$	٠,٧٦٢	٠,٧٦٢-
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e^{-}$	٠,٧٤٠	٠,٧٤٠-
$Cr \rightleftharpoons Cr^{2+} + 2e^{-}$	٠,٥٥٧	٠,٥٥٧-
$Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e^{-}$	٠,٤١٠	٠,٤١٠-
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^{-}$	٠,٤٠٩	٠,٤٠٩-
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^{-}$	٠,٤٠٢	٠,٤٠٢-
$Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2e^{-}$	٠,٢٨٠	٠,٢٨٠-
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^{-}$	٠,٢٣٠	٠,٢٣٠-
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^{-}$	٠,١٢٦	٠,١٢٦-
$H_2 \rightleftharpoons 2H^{+} + 2e^{-}$	صفر	صفر
$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^{-}$	٠,١٥٠-	٠,١٥٠+
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^{-}$	٠,٣٤٠-	٠,٣٤٠+
$4OH^{-} \rightleftharpoons 2H_2O + O_2 + 4e^{-}$	,٤٠١-	٠,٤٠١+
$Ag \rightleftharpoons Ag^{+} + e^{-}$	٠,٨٠٠-	٠,٨٠٠+
$pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e^{-}$	١,٢٠٠-	١,٢٠٠+
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e^{-}$	١,٤٢٠-	١,٤٢٠+
$2F^{-} \rightleftharpoons F_2 + 2e^{-}$	٢,٨٧ -	٢,٨٧ +

جدول رقم (١)

الخلايا الجلفانية وأنتاج الطاقة الكهربائية :

تقسم الخلايا الجلفانية تبعا لطبيعة عملها لإنتاج الطاقة الكهربائية إلى:

١- خلايا أولية Primary cells ٢- خلايا ثانوية Secondary cells

وجميعها أنظمة تنتج الطاقة الكهربية من خلال ما يحدث فيها من تفاعلات أكسدة - اختزال تلقائية.

١- الخلايا الأولية: Primary cells

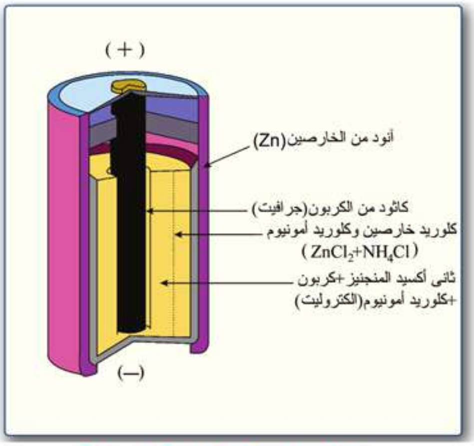
وهى أنظمة تختزن الطاقة فى صورة كيميائية والتى يمكن تحويلها عند اللزوم إلى طاقة كهربائية وذلك من خلال تفاعل أكسدة - اختزال تلقائى غير إنعكاسى ويتوقف هذا النوع من الخلايا عن العمل عندما تستهلك مادة المصعد وتنضب أيونات نصف خلية المهبط.

والخلايا الأولية لا يسهل (عمليًا أو اقتصاديا) بل ربما يصبح من المستحيل إعادة شحنها بغرض إعادة مكوناتها إلى الحالة الأصلية. وبمعنى آخر فإنها خلايا غير انعكاسية - وبالطبع لكى يسهل استخدامها وخصوصا فى الأجهزة المتنقلة لابد أن تكون فى صورة جافة وليست سائلة. لذلك عرفت باسم البطاريات الجافة Dry batteries - والخلية فى الصورة الجافة تحقق جهدًا ثابتًا لمدة أطول أثناء تشغيلها بالإضافة إلى إمكانية تصنيعها فى حجم أصغر.

وسوف نعرض فيما يلى بعض أهم أنواع الخلايا الأولية:

أ-الخلية الجافة: Dry cell

تتكون هذه الخلية من مصعد (أنود) من الخارصين على شكل علبة تحتوى بداخلها على مكونات المهبط (الكاثود) وهى عبارة عن عجينة رطبة من ثانى أكسيد المنجنيز (كمادة مؤكسدة) تحيط بعمود من الكربون (كموصل) ، وكلوريد الأمونيوم كإلكتروليت . وفى بعض الخلايا يكون الإلكتروليت خليط من كلوريد الأمونيوم وكلوريد الخارصين وفى البعض الآخر يستخدم كلوريد الخارصين فقط، شكل (٨-٤).



شكل (٨-٤) الخلية الجافة

والتفاعل الكلى التلقائى الحادث فى هذه الخلية هو مجموع تفاعلى نصفى الخلية

أكسدة (أنود)

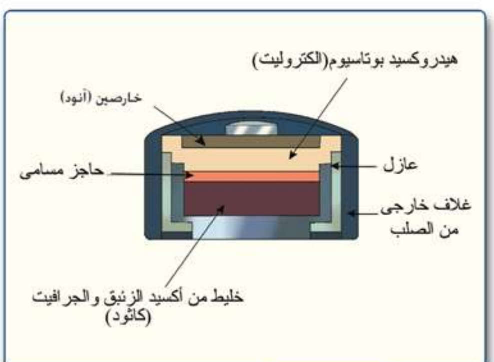
$$Zn^0 + 2MnO_2 + 2NH_4^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2MnO(OH) + 2NH_3 \uparrow$$

اختزال (كاثود)

وتعطى هذه الخلية قوة دافعة كهربية = ١,٥ فولت

(ب) خلية الزئبق Mercury cell:

وتصنع هذه الخلية فى شكل أسطوانى أو على هيئة قرص . وتتميز بصغر حجمها لذلك فهى شائعة الاستخدام فى سماعات الأذن والساعات والآلات الخاصة بالتصوير. يتكون القطب السالب من الخارصين والقطب الموجب من أكسيد الزئبق. ويستخدم فيها هيدروكسيد البوتاسيوم كإلكتروليت والخلية مغلقة بإحكام. شكل (٨-٥).



شكل (٨-٥) خلية الزئبق

والتفاعل الكلى الحادث فى الخلية هو :

أكسدة

$$Zn^\circ + HgO \longrightarrow ZnO + Hg^\circ$$

اختزال

وتعطى هذه الخلية قوة دافعة كهربية = ١,٣٥ فولت، ويجب التخلص من هذه البطارية بعد الاستخدام بطريقة آمنة حيث أنها تحتوى على الزئبق وهو مادة سامة.

٢- الخلايا الثانوية Secondary cells

وهى خلايا جلفانية تتميز بأن تفاعلاتها الكيميائية تفاعلات إنعكاسية، وتختزن الطاقة الكهربية على هيئة طاقة كيميائية والتى يمكن تحويلها مرة أخرى إلى طاقة كهربية عند اللزوم - ويمكن إعادة شحنها بإمرار تيار كهربى من مصدر خارجى بين قطبيها فى اتجاه عكس عملية تفريغها.

أ-بطارية نيكل - كادميوم القلوية:

من العيوب الرئيسية للخلايا الجافة أنها لايمكن إعادة شحنها وهذا يقلل من قيمتها الأقتصادية - وكان لابد من البحث عن بطارية ذات حجم صغير وسهلة الاستعمال ويمكن إعادة شحنها عدة مرات واستخدامها لعدة سنوات وهو ما تحقق فى البطارية المكونة من النيكل (كاثود) والكادميوم (أنود) فى وجود الكتروليت قلوى (KOH).

والتفاعل الكلى الحادث فى الخلية هو :

$$2NiO(OH) + Cd + 2H_2O \underset{\text{شحن}}{\overset{\text{تفريغ}}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$

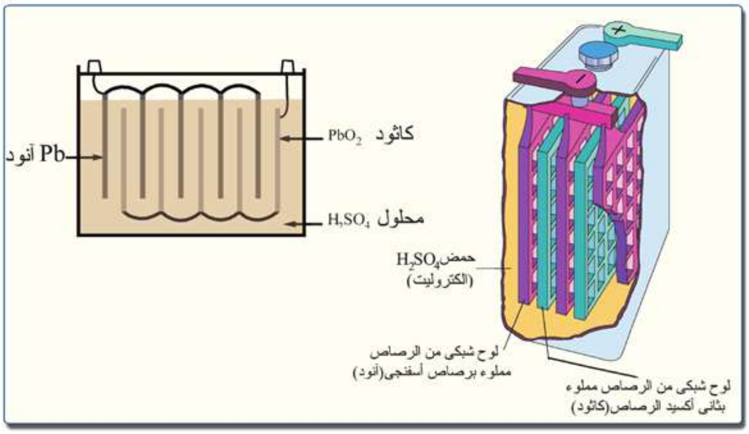
ويمكن إعادة شحن هذه البطارية عن طريق توصيلها بمصدر تيار خارجى لتعود مكوناتها إلى حالتها الأصلية مما يسمح باستخدامها مرة أخرى - وعمر هذه البطارية طويل حيث يمكن شحنها لسنوات عديدة كما أنها مصمته وخفيفة ولايتصاعد منها غازات ، وجهد هذه الخلية = ١,٣ فولت.

ب- بطارية الرصاص الحامضية Lead - Acid battery

ثم تطوير هذا النوع من البطاريات وأصبح أنسب أنواع البطاريات المستخدمة فى السيارات (لذلك تعرف ببطارية السيارة) - وتتكون هذه البطارية غالباً من ستة خلايا موصلة على التوالى. وتنتج كل خلية ٢ فولت ويكون الجهد الكلى للبطارية ١٢ فولت. ويمكن عند الحاجة تصنيع بطاريات أكبر حجما تحتوى على أكثر من ستة خلايا.

وفى البطارية يكون المصعد (الأنود) عبارة عن شبكة من الرصاص مملوءة برصاص أسفنجى (Pb) شكل(٨-٦) ويكون المهبط (الكاثود) عبارة عن شبكة من الرصاص مملوءة

بعجينة من ثانى أكسيد الرصاص (PbO_2) - وتفصل الألواح عن بعضها بصفائح عازلة وجميعها تغمر فى محلول حمض الكبريتيك المخفف كألكتروليت موصل . وجميعها موضوعة فى وعاء مصنوع من المطاط الصلب أو من البلاستيك (بولى ستيرين) والذى لا يتأثر بالأحماض وتعمل البطارية كخلية جلفانية أثناء تشغيلها (تفريغها) واستهلاك طاقتها . أما عند إعادة شحنها فتعتبر خلية إلكتروليتية.



شكل (٨-٦) بطارية الرصاص الحامضية (مركم الرصاص)

١- تفاعل التفريغ (Discharge)

تحدث التفاعلات التالية عند تشغيل البطارية

أ- عند الأنود (المصعد):

$$Pb_{(S)} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_{4(S)} + 2e^-$$

جهد التأكسد القياسى = ٠,٣٦ فولت

ب- عند الكاثود (المهبط):

$$PbO_{2(S)} + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \longrightarrow PbSO_{4(S)} + 2H_2O$$

جهد الاختزال القياسى = ١,٦٩ فولت

وتعمل الخلية هنا كخلية جلفانية . وعند التفريغ تكون معادلة التفاعل الكلى للبطارية:

$$Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \xrightarrow{\text{تفريغ}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

تدريب : احسب القوة الدافعة الكهربية لهذه البطارية

و يتم التعرف على حالة البطارية بقياس كثافة محلول الحمض بواسطة الهيدروميتر (مقياس الكثافة للسوائل) وحينما تكون البطارية كاملة الشحن تكون كثافة الحمض فيها

تساوي من ١,٢٨ إلى ١,٣ جم / سم٣ وإذا قلت كثافة الحمض إلى أقل من ١,٢ جم/سم٣ فهذا يعنى حاجة البطارية إلى إعادة الشحن وزيادة تركيز الحمض فيها.

(ب) تفاعل الشحن (Charging) :

يؤدى طول مدة استعمال البطارية إلى تخفيف تركيز حمض الكبريتيك فيها نتيجة لزيادة كمية الماء الناتج من التفاعل كذلك تحول مواد الكاثود (PbO_2) والأنود (Pb) إلى كبريتات رصاص (II) -مما يؤدى إلى نقص كمية التيار الكهربى الناتج منها- وهنا تحتاج البطارية إلى إعادة الشحن ويتم ذلك بتوصيل قطبى البطارية بمصدر للتيار الكهربى المستمر له جهد أكبر قليلا من الجهد الذى ينتج من البطارية مما يؤدى إلى حدوث تفاعل عكس التفاعل التلقائى الذى حدث أثناء تفريغ الشحنة ويؤدى هذا إلى تحول كبريتات الرصاص (II) إلى رصاص عند المصعد (الأنود) وثانى أكسيد الرصاص عند المهبط (الكاثود) كما يعيد تركيز الحمض إلى ما كان عليه.

$$2PbSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{شحن}} \underset{\text{(عند المصعد)}}{Pb_{(s)}} + \underset{\text{(عند المهبط)}}{PbO_{2(s)}} + 2SO_4^{2-} + 4H^+$$

وتعمل البطارية أثناء الشحن كخلية الكتروليتية ، حيث تم فيها إحداث تفاعل كيميائى غير تلقائى بواسطة مرور تيار كهربى - وهذا يعنى تخزين الطاقة الكهربية الواردة من المصدر الخارجى فى شكل طاقة كيميائية - لذلك اعتبرت الخلايا الثانوية (المراكم) أنها بطاريات لتخزين الطاقة. وفى السيارة يستخدم الدينامو وبصورة مستمرة فى إعادة شحن البطارية أولا بأول.

ثانياً : الخلايا الإلكتروليتية Electrolytic cells

الخلايا الالكتروليتية هى خلايا كهربية تستخدم فيها الطاقة من مصدر خارجى لإحداث تفاعل أكسدة - اختزال غير تلقائى الحدوث ، وهى عبارة عن إناء كالمبين بالشكل (٨-٧) يحتوى على محلول إلكتروليتى (سواء كان محلولا لأحد الأملاح أو القواعد

أوالأحماض أو مصهورا لأحد الأملاح) مغمورا به قطبان من مادة واحدة (مثل الكربون أو البلاتين) أو كل منهما من مادة مختلفة (مثل الكربون - البلاتين - النحاس - الخارصين أو غيرها) ويوصل أحد القطبين بالقطب الموجب للبطارية ليصبح قطبا موجب الشحنة وعنده تتم تفاعلات أكسدة عند الأنود بينما القطب الثانى يوصل بالقطب السالب للبطارية وعنده تتم تفاعلات اختزال عند الكاثود .

وجدير بالذكر أن الالكتروليتات التى تستخدم كموصلات فى هذه الخلايا تختلف عن الموصلات الإلكترونية (الفلزات) - وهناك نوعان من الإلكتروليتات السائلة - النوع الأول يشمل محاليل الأحماض والقلويات والأملاح والثانى مصهور الأملاح.

وعند توصيل القطبين بحيث يكون الجهد الواقع على الخلية يفوق قليلا الجهد الإنعكاسى للخلية يسرى تيار كهربى فى الخلية الالكتروليتية وهنا تتجه الأيونات الموجبة من المحلول الالكتروليتى الموصل بين القطبين نحو القطب السالب (الكاثود) وتتعادل شحنتها باكتسابها الكترونات (اختزال) بينما تتجه الأيونات السالبة من المحلول الإلكتروليتى نحو القطب الموجب (الأنود) وتتعادل شحنتها بفقد إلكترونات (أكسدة) .

فإذا كان المحلول الإلكتروليتى فى هذه الخلية عبارة عن محلول كلوريد النحاس ($CuCl_2$) فإن تفاعلات الأكسدة - اختزال التالية سوف تحدث فى الخلية الإلكتروليتية:

أ- عند المصعد (الأنود) وهو القطب الموجب

$$2Cl^- \xrightarrow{\text{أكسدة}} Cl_2 + 2e^-$$

جهد الأكسدة = - ١,٣٦ فولت

ب- عند المهبط (الكاثود) وهو القطب السالب

$$Cu^{2+} + 2e^- \xrightarrow{\text{اختزال}} Cu^\circ$$

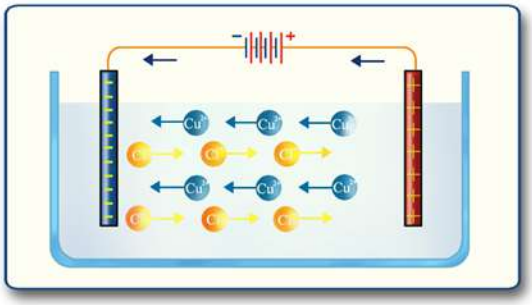
جهد الاختزال = + ٠,٣٤ فولت

ويكون التفاعل الكلى الحادث فى الخلية هو مجموع تفاعلى الأنود والكاثود.

$$Cu^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow Cu^\circ + Cl_2$$

أكسدة (أنود): $Cl^- \rightarrow Cl_2$

اختزال (كاثود): $Cu^{2+} \rightarrow Cu^\circ$



شكل (٨-٧)
خلية التحليل الكهربى لمحلول كلوريد النحاس

وجهد الخلية = مجموع جهدى الأكسدة والاختزال لنصفى الخلية

= - ١,٣٦ + ٠,٣٤ = -١,٠٢ فولت

والإشارة السالبة لجهد الخلية هنا تعنى أن التفاعل الكلى الحادث فى الخلية لا يتم تلقائيا إذا كان فى خلية جلفانية ولكنه يتم فى خلية الكتروليتية باستخدام طاقة كهربية من مصدر خارجى.

ويطلق على مثل هذه العملية التى تم فيها فصل مكونات المحلول الالكتروليتى (مثل تصاعد الكلور وترسيب النحاس) بالتحليل الكهربى Electrolysis

قوانين فاراداى للتحليل الكهربى:

مما سبق يتضح أنه يمكن استخدام ظاهرة مرور التيار الكهربى في محاليل التوصيل الكهربى، وما يتبعها من تعادل أيونات هذه المحاليل وتحررها فى تطبيقات كثيرة صناعية ومعملية وحتى يمكن وضع أساس علمى لهذه العمليات، فقد قام العالم فاراداى باستنباط العلاقة بين كمية الكهرباء التى يتم تمريرها فى المحلول وبين كمية المادة التى يتم تحريرها عند الأقطاب. ولخص هذه العلاقة فى قانونين سميا باسمه.

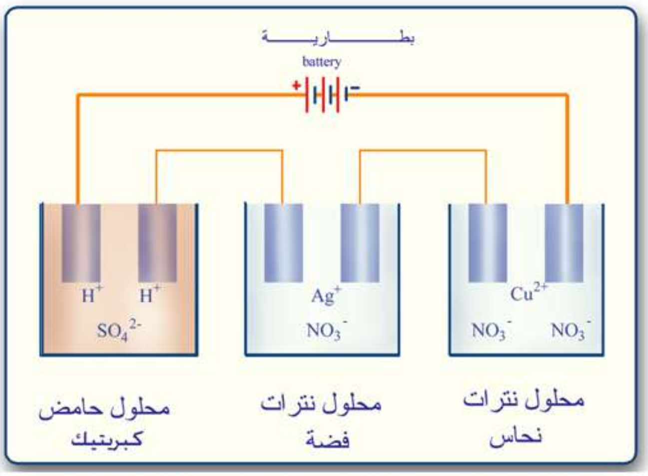
القانون الأول لفاراداى:

تتناسب كمية المادة المتكونة أو المستهلكة عند أى قطب سواء كانت غازية أو صلبة تناسبا طرديا مع كمية الكهرباء التى تمر فى المحلول الالكتروليتى .

القانون الثانى لفاراداى:

كتلة المواد المختلفة المتكونة أو المستهلكة بمرور نفس كمية الكهرباء تتناسب مع كتلتها المكافئة.

ويمكن اختبار صحة هذين القانونين بإمرار نفس كمية التيار الكهربائى فى مجموعة من المحاليل، مثل محاليل حمض الكبريتيك المخفف، نترات الفضة وكبريتات النحاس.. وغيرها شكل (٨ - ٨)



شكل (٨-٨) التحليل الكهربى لعدة محاليل إلكتروليتية

فنجد أن كتل المواد المتكونة عند الكاثود فى الخلايا وهى: الهيدروجين والفضة والنحاس على التوالى تتناسب مع الكتل المكافئة لهذه المواد، أى بنسبة ١ : ١٠٧,٨٨ : ٣١,٧٨ على التوالى، مما يحقق القانون الثانى. ويمكن تحقيق القانون الأول ببساطة بتمرير كميات مختلفة من التيار فى نفس المحلول وحساب نسبة كتل المواد المتكونة على الكاثود أو الذائبة من الأنود ومقارنة هذه النسب بنسب كميات الكهرباء التى تم تمريرها - وكمية الكهرباء المارة تساوى حاصل ضرب شدة التيار (بالأمبير) المستخدم فى الزمن (بالثانية) الذى تم تمريره خلاله.

كمية الكهرباء (بالكولوم) = شدة التيار (بالأمبير) × زمن المرور (بالثانية)

الأمبير والفاراداى:

تعرف وحدة شدة أو قوة التيار الكهربائى بالأمبير Ampere وهى كمية الكهرباء التى إذا

تم تمريرها لمدة ثانية واحدة فى محلول أيونات فضة يتم ترسيب ١,١١٨ مجم من الفضة.

وتعرف وحدة كمية الكهرباء بالكولوم Coulomb حيث ١ كولوم = ١ أمبير . ثانية.

وبالتالى فإن كولوم واحد يتسبب فى ترسيب ١,١١٨ مجم فضة أى $\frac{٠,٠٠١١١٨}{١٠٧,٨٨}$ مكافىء جرامى من الفضة.

ويتضح من ذلك أن ترسيب أو إذابة كتلة مكافئة جرامية من الفضة يتطلب ٩٦٥٠٠ كولوم وهى أيضا نفس كمية التيار المطلوبة لترسيب أو إذابة الكتلة المكافئة الجرامية لأى عنصر آخر، بناء على القانون الثانى لفاراداى، وقد أطلق على هذه الكمية وحدة الفاراداى حيث واحد فاراداى (F) = ٩٦٤٩٤ كولوم = ٩٦٥٠٠ (تقريبا).

وقد استخلص قانونا عاما للتحليل الكهربى هو:

عند مرور واحد فاراداى (٩٦٥٠٠ كولوم) خلال الكتروليت فإن ذلك يؤدى إلى ذوبان أو تصاعد أو ترسيب كتلة مكافئة جرامية من المادة عند أحد الأقطاب.

ولما كانت الذرة الجرامية من المادة تساوى حاصل ضرب الكتلة المكافئة الجرامية فى تكافؤ الذرة (أو عدد شحنات أيوناتها) لذلك فإن وحدات الفاراداى اللازمة لترسيب جرام / ذرة من المادة تساوى حاصل ضرب الفاراداى فى تكافؤ أو شحنة الأيون (Z) لذلك فإن كمية الكهرباء اللازمة لترسيب جرام / ذرة من الفضة، بناء على التفاعل $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag^\circ$ تساوى (1F)

وكمية التيار الكهربى اللازمة لترسيب جرام / ذرة من النحاس بناء على التفاعل $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu^\circ$ تساوى (2F)

وعمومًا فإن كتلة المادة المترسبة يمكن حسابها بالعلاقة التالية:

كتلة المادة المترسبة (بالجرام) =

$$\frac{\text{شدة التيار (بالأمبير)} \times \text{الزمن (بالثانية)} \times \text{الكتلة المكافئة للمادة المترسبة}}{٩٦٥٠٠}$$

مثال (١):

ما كتلة كل من الذهب والكلور الناتجين من إمرار ١٠٠٠٠ كولوم من الكهرباء فى محلول مائى من كلوريد الذهب. علما بأن التفاعلات التى تحدث عند الأقطاب هى:

$$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au^\circ$$

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

الحل:

الكتلة المكافئة للذهب = $\frac{١٩٦,٩٨}{٣}$ = ٦٥,٦٦٣١جم

الكتلة المكافئة للكلور = $\frac{\text{الكتلة الذرية}}{١}$ = $\frac{٣٥,٤٥}{١}$ = ٣٥,٤٥جم

∴ كتلة الذهب المترسب = $\frac{\text{كمية التيار (كولوم)} \times \text{الوزن المكافىء للذهب}}{\text{٩٦٥٠٠ (كولوم)}}$

= $\frac{١٠٠٠٠ \times ٦٥,٦٦}{٩٦٥٠٠}$ = ٦,٨ جم

وبالمثل فإن كتلة الكلور المتصاعد = $\frac{١٠٠٠٠ \times ٣٥,٤٥}{٩٦٥٠٠}$ = ٣,٦٧جم

مثال (٢):

ما كمية التيار (مقدرة بالكولوم) اللازمة لفصل ٥,٦ جم من الحديد من محلول كلوريد الحديد (III) علما بأن تفاعل الكاثود هو:

$$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe^\circ \qquad (Fe = ٥٥,٨٦)$$

الحل:

الكتلة المكافئة للحديد = $\frac{\text{الكتلة الذرية}}{\text{التكافؤ}}$ = $\frac{\text{الكتلة الذرية}}{٣}$ = $\frac{٥٥,٨٦}{٣}$ = ١٨,٦٢ جم

ومعنى ذلك أن:

ترسيب ١٨,٦٢ جم حديد يحتاج إلى ٩٦٥٠٠ كولوم

وأن ترسيب ٥,٦ جم حديد يحتاج إلى (س) كولوم

كمية الكهرباء (كولوم) = $\frac{\text{كتلة المادة المترسبة} \times ٩٦٥٠٠}{\text{الوزن المكافىء للمادة المترسبة}}$ = $\frac{٥,٦ \times ٩٦٥٠٠}{١٨,٦٢}$ = ٢٩٠٢٢,٥ كولوم

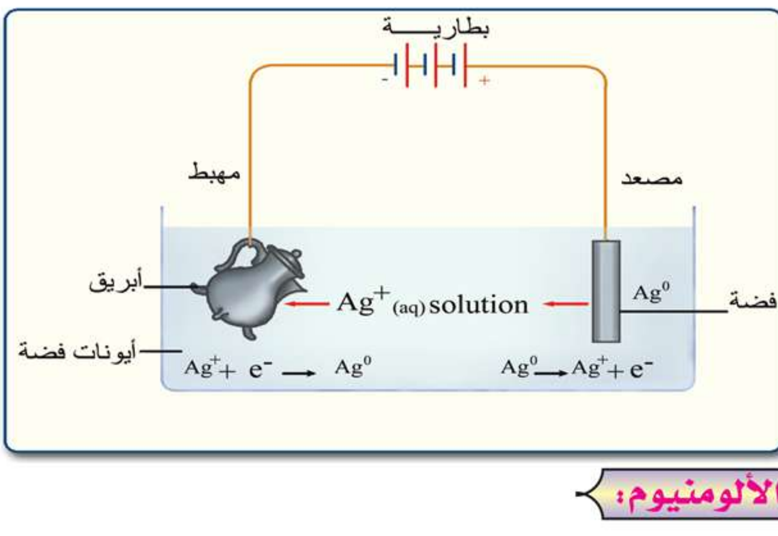
تطبيقات على التحليل الكهربى

١- الطلاء بالكهرباء Electroplating

هى عملية تكوين طبقة رقيقة من فلز معين على سطح فلز آخر لإعطائه مظهرًا جميلاً ولامعًا أو لحمايته من التآكل - فنجد مثلا أن بعض أجزاء السيارات المصنوعة من الصلب تطلى كهربيا بطبقة من الكروم لتأخذ شكلا جماليا وأيضا لحمايتها من التآكل وكذلك فإن بعض الأدوات الصحية مثل الصنابير والخلاطات تطلى كهربيا بالكروم أو الذهب كذلك يستفاد من عملية الطلاء الكهربى فى رفع قيمة بعض الفلزات والمعادن الرخيصة بعد طلائها بالكروم أو الذهب أو الفضة.

فإذا أخذنا مثلا طلاء إبريق بطبقة من الفضة، فإنه يتم أولاً تنظيف سطح الإبريق تماما ثم يغمس فى محلول الكتروليتى يحتوى على أيونات الفضة (نترات الفضة مثلا) ويوضع فى المحلول أيضا عمود من فلز الفضة، ويوصل الإبريق بالقطب السالب لبطارية، ويصبح بذلك مهبطًا (كاثودا) ويوصل عمود الفضة بالقطب الموجب، ويصبح بذلك مصعداً (أنودًا)، كما هو موضح بالشكل. (٨ - ٩)

شكل (٨-٩)
الطلاء بالكهرباء

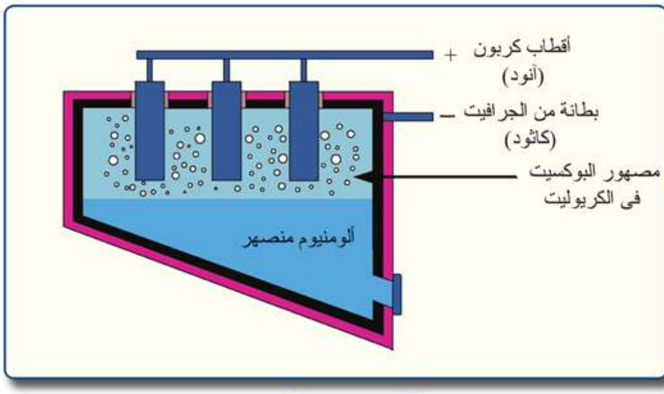


٢- تحضير الألومنيوم:

يستخلص الألومنيوم كهربيا من البوكسيت (Al_2O_3) المذاب فى مصهور الكريوليت Cryollite $(Na_3\ Al\ F_6)$ المحتوى على قليل من الفلورسبار (CaF_2) لخفض درجة انصهار المخلوط من ٢٠٤٥°م إلى ٩٥٠°م وحديثا يستعاض عن الكريوليت باستخدام مخلوط

من أملاح فلوريدات كل من الألومنيوم، الصوديوم، والكالسيوم - حيث يعطى هذا المخلوط مع البوكسيت مصهورا يتميز بانخفاض درجة إنصهاره وكذلك إنخفاض كثافته مقارنة بالمصهور مع معدن الكريوليت - وإنخفاض كثافة المصهور يسهل فصل الألومنيوم المنصهر والذى يكون راسبًا فى قاع خلية التحليل الكهربى.

والشكل (٨ - ١٠) يمثل رسماً تخطيطيا لخلية التحليل الكهربى المستخدمة .



شكل (٨-١٠)

وفى هذه الخلية يكون المهبط (الكاثود) هو جسم إناء الخلية المصنوع من الحديد والمبطن بطبقة من الكربون (جرافيت) بينما يكون المصعد (الأنود) عبارة عن أسطوانات من الكربون (جرافيت).

وعند مرور التيار الكهربى بين قطبى الخلية يحدث تفاعل أكسدة - اختزال:

(عند الأنود) - المصعد

$$3O^{2-} \xrightarrow{\text{أكسدة}} \frac{3}{2}O_2 + 6e^-$$

(عند الكاثود) - المهبط

$$2Al^{3+} + 6e^- \xrightarrow{\text{اختزال}} 2Al$$

والتفاعل الكلى هو :

$$2Al^{3+} + 3O^{2-} \longrightarrow 2Al + \frac{3}{2}O_2$$

ويتفاعل الأكسجين المتصاعد مع أقطاب الكربون مكونا غازات أول وثانى أكسيد الكربون:

$$\frac{3}{2}O_2 + 2C \xrightarrow{\Delta} CO + CO_2$$

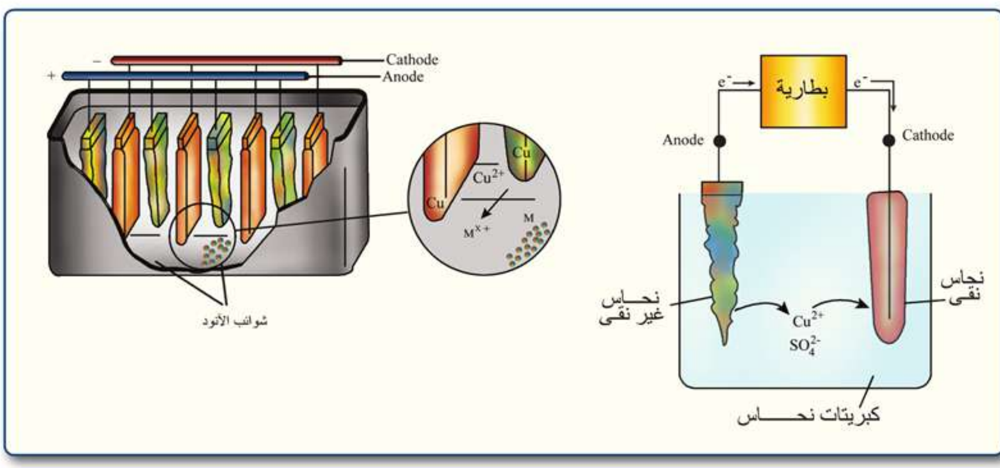
ويسحب الألومنيوم من الخلية من خلال فتحة خاصة بذلك.

٣- تنقية المعادن:

تكون درجة نقاوة المعادن التى يتم تحضيرها فى الصناعة أقل من درجة نقاوتها المطلوبة لبعض الاستخدامات المعينة، وبالتالى تقلل من كفاءتها، فمثلا النحاس الذى نقاوته ٩٩٪ يحتوى على شوائب الحديد والخارصين والذهب والفضة، والتى تقلل من قابلية النحاس للتوصيل الكهربائى وأيضا من جودته-لذلك تستخدم طريقة التحليل الكهربى لتنقية النحاس الذى يراد استعماله فى صناعة الاسلاك الكهربائية .

ويكون الأنود(القطب الموجب) فى خلية التحليل الكهربى هو فلز النحاس (Cu^0) غير النقى ويكون الكاثود (القطب السالب) من سلك أو رقائق النحاس النقى، ومحلول التوصيل الكهربى يكون عبارة عن محلول مائى من كبريتات النحاس التى تتفكك جزيئاتها فى الماء إلى أيونات النحاس (Cu^{2+}) والكبريتات (SO_4^{2-}).

وعند مرور التيار الكهربائى من البطارية الخارجية عند جهد يزيد قليلا عن الجهد القياسى لنصف خلية النحاس ، تتجه الأيونات نحو الأقطاب المخالفة فى الشحنة وبمقارنة جهودالأكسدة والاختزال القياسية للأيونات الموجودة فى المحلول (H^+ , OH^- ، SO_4^{2-} ، Cu^{2+}) فإن أسهل تفاعلات الأكسدة والاختزال التالية هى التى تحدث عند الأقطاب.



شكل (٨-١١) تنقية النحاس كهربيًا

فعند المصعد (الأنود) يذوب النحاس (يتأكسد) ويتحول الى أيونات نحاس (Cu^{2+}) تنتشر في المحلول ثم تعود وتترسب أيونـــات النحـاس مـن المحلـول في صـورة نحاس نقى مرة أخرى عند الكاثود، أما الشوائب الموجودة أصلا في مادة المصعد (الأنود)، فإن بعضها يذوب (يتأكسد) في المحلول مثل الحديد والخارصين ولكنها لا تترسب على الكاثود لصعوبة اختزالها بالنسبة لأيونات النحاس، أما شوائب الذهب والفضة إذا وجدت في مادة الأنود فلا تتأكسد (لا تذوب) عند جهد تأكسدالنحاس وتتساقط أسفل الأنود وتزال من قاع الخلية ويمكن بهذه الطريقة الحصول على نحاس درجة نقاوته ٩٩,٩٥٪ بالاضافة إلى إمكانية فصل بعض المعادن النفيسة مثل الذهب والفضة من خامات النحاس كما يتضح بالشكل (٨-١١) .

التقـــويـم

السؤال الاول :

تخير الإجابة الصحيحة من بين الأقواس:

١ - المواد التى توصل التيار عن طريق حركة أيوناتها هى موصلات ....

(معدنية - إلكتروليتية - إلكترونية)

٢ - الأنظمة التى يتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية نتيجة لحدوث تفاعل أكسدة واختزال بشكل تلقائى هى ....

(خلايا إلكتروليتية - خلايا جلفانية - خلايا شمسية)

٣ - القطب الذى يحدث عنده عملية الاختزال فى الخلايا الجلفانية هو ....

(القطب السالب - الأنود - الكاثود)

٤- القطب الذى تحدث عنده عملية الأكسدة فى الخلايا الإلكتروليتية هو ....

(القطب السالب - الأنود - الكاثود)

٥ - الجسيمات المادية المتحركة فى المصهور أو المحلول والغنية بالإلكترونات هى ....

(الأيونات الموجبة - الأيونات السالبة - الجزيئات)

٦ - جهد قطب الهيدروجين القياسى له قيمة ....

(صفر - موجبة - سالبة)

٧ - عند مرور كمية من الكهرباء فى خلايا إلكتروليتية متصلة على التوالى فإن كتل العناصر المتكونة عند الأقطاب تتناسب مع ....

(كتلها الذرية - أعدادها الذرية -كتلها المكافئة)

٨ - إذا كانت قيمة جهود الاختزال القياسية لكل من الخارصين والنيكل هى -٠٫٧٦ فولت، -٠٫٢٣ فولت على الترتيب فإن ق.د.ك للخلية هى .... فولت

((٠٫٥٣) ، (٠٫٧٦) ، (٠٫٩٩))

السؤال الثانى : أجب عما يلى :

١ - احسب عدد الفاراداى اللازم لترسيب ذرة جرامية من الألومنيوم عند التحليل الكهربى لمصهور Al_2O_3 $(Al = 27)$

٢ - احسب كتلة الكالسيوم المترسبة عند الكاثود نتيجة مرور كمية من الكهرباء مقدارها ٩٦٥٠ كولوم فى مصهور كلوريد الكالسيوم $(Ca = 40)$

٣ - اكتب الرمز الاصطلاحى لخلية جلفانية مكونة من قطب Sn^{2+}/Sn وقطب Ag^{+}/Ag ثم احسب ق.د.ك لها إذا علمت أن جهد الاختزال القياسى لكل من القصدير والفضة على التوالى (-٠,١٤) فولت، (٠,٨) فولت

السؤال الثالث :

علل لما يأتى :

يمكن الحصول على غاز الكلور بالتحليل الكهربى للمحاليل المائية التى تحتوى على أيون الكلوريد.

السؤال الرابع :

وضح التفاعلات التى تحدث داخل كلاً من :

أ - العمود الجاف.

ب - مركم الرصاص «شحن وتفريغ».

ج - خلية الزئبق.

السؤال الخامس :

أعطيت ملعقة نحاسية ما هى الخطوات الواجب اتباعها لطلائها بطبقة من الفضة، مع كتابة المعادلات التى تحدث عند كل من الكاثود والأنود «المهبط والمصعد».

السؤال السادس :

كيف يمكن الحصول على الألومنيوم من البوكسيت؟

السؤال السابع :

النحاس النقى ٩٩% يحتوى على نسبة من الشوائب. وضح كيف يمكن تنقيته من الشوائب للحصول علي نحاس نقاوته ٩٩,٩٥% ؟

السؤال الثامن :

اكتب الرمز الاصطلاحى للخلية الجلفانية التى يحدث بها التفاعل التالى :

$$Ni^{2+} + Fe \longrightarrow Ni + Fe^{2+}$$

ثم بين :

أ - الكاثود والأنود (المهبط والمصعد).

ب - اتجاه سريان التيار.

السؤال التاسع :

كم دقيقة تلزم لحدوث ما يلى :

أ - إنتاج ١٠٥٠٠ كولوم من تيار شدته ٢٥ أمبير.

ب - ترسيب ٢١,٩ جم من الفضة من محلول نترات الفضة بمرور تيار شدته ١٠ أمبير.

السؤال العاشر :

احسب عدد الفارادات اللازم لترسيب ١٠ جم من الفضة على سطح شوكة خلال عملية الطلاء بالكهرباء $(Ag = 108)$

معادلة الكاثود $Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$

السؤال الحادى عشر :

كيف يمكن الحصول على الذهب الخالص من سلك نحاس يحتوى على شوائب من الذهب؟

السؤال الثانى عشر :

قارن بين كل من المهبط (الكاثود) والمصعد (الأنود) فى الخلايا الجلفانية والخلايا الإلكتروليتية.

الباب الرابع

الكيمياء العضوية

CH_4

CH_3-CH_3

$CH_3-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

الأهــداف

فى نهاية دراسة الطالب لباب الكيمياء العضوية ينبغى أن يكون قادراً على أن :

- يستنتج أن الكيمياء علم تجريبى .
- يقارن بين المركبات العضوية وغير العضوية .
- يميز بين الصيغ الجزيئية والصيغ البنائية .
- يرسم متشكلات مختلفة للصيغة الجزيئية الواحدة .
- يجرى تجربة للكشف عن الكربون والهيدروجين فى المواد العضوية .
- يصنف الهيدروكربونات إلى أنواعها المختلفة .
- يعرف تسمية المركبات العضوية بنظام الأيوباك .
- يشرح طرق تحضير الهيدروكربونات ويكتب معادلات التفاعل ويرسم أجهزة التحضير .
- يشرح الأهمية الاقتصادية للهيدروكربونات ومشتقاتها .
- يميز بين الكحولات والفينولات.
- يفرق بين تصنيف الكحولات حسب مجموعة الهيدروكسيل أو حسب ارتباط الكاربينول.
- يتعرف تسمية الكحولات.
- يتعرف التفاعلات المميزة للكحولات.
- يوجد العلاقة بين الكحولات والمركبات العضوية الأخرى مثل الألدهيدات والكيتونات والاحماض.
- يتعرف الأهمية الاقتصادية للكحولات.
- يجرى تجارب للكشف عن الايثانول والفينول.
- يتعرف المجموعات الوظيفية لكل من الأحماض والأسترات.
- يتعرف أنواع الأحماض الكربوكسيلية.
- يعرف تسمية الأحماض والأسترات.
- يتعرف الخواص العامة للأحماض.
- يعرف الأهمية الاقتصادية لكل من الأحماض والأسترات.

- يعرف أنواع التفاعلات العضوية المختلفة وكيف أسهمت فى تحضير العديد من المنتجات التى يستخدمها فى حياته اليومية .
- يستنتج أن الكيمياء علم ذو حدين فهى كما تسعده فى حياته يمكنها أن تدمره إن لم يحد من أخطارها .
- يقدر جهود العلماء فى تطور علم الكيمياء العضوية .

الكيمياء العضوية

نبذة تاريخية :

استخدم الإنسان فى حياته منذ القدم كثيراً من المواد التى استخلصها من الحيوانات والنباتات مثل الدهون والزيوت والسكر والخل والكحول والعطور . كما استخدم المصريون القدماء العقاقير فى عمليات التحنيط والأصباغ ذات الألوان الثابتة التى مازالت ناصعة حتى الآن على معابدهم .

وفى عام ١٨٠٦ قسم العالم برزيليوس المركبات إلى نوعين :

أ - المركبات العضوية وهى المركبات التى تستخلص من أصل نباتى أو حيوانى .

ب - المركبات غير العضوية وهى المركبات التى تأتى من مصادر معدنية من الأرض.

نظرية القوى الحيوية : Vital Force

أعتبر برزيليوس أن المركبات العضوية هى المركبات التى تتكون داخل خلايا الكائنات الحية بواسطة قوى حيوية ولا يمكن تحضير هذه المركبات فى المختبرات .

فى عام ١٨٢٨ وجه العالم الألمانى فوهلر ضربة قاضية لنظرية القوى الحيوية حيث تمكن من تحضير اليوريا (البولينا) (وهو مركب عضوى يتكون فى بول الثدييات) فى المختبر وذلك من تسخين محلول مائى لمركبين غير عضويين هما كلوريد الأمونيوم وسيانات الفضة.

$$NH_4Cl + AgCNO \longrightarrow AgCl + NH_4CNO$$

$$\underset{\text{سيانات الأمونيوم}}{NH_4CNO} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{يوريا}}{H_2N - CO - NH_2}$$

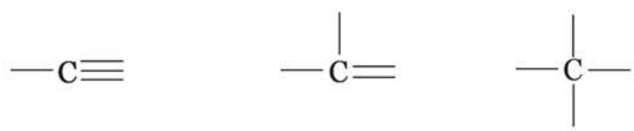
وكانت هذه هى البداية التى انطلق منها العلماء ليملئوا الدنيا بمركباتهم العضوية فى شتى مناحى الحياة من عقاقير ومنظفات وأصباغ وبلاستيك وأسمدة ومبيدات حشرية ... إلخ .

وأصبحت المادة العضوية تعرف على أساس بنيتها التركيبية وليس على أساس مصدرها لأن معظم المركبات العضوية التى حضرت فى المختبرات لا تتكون إطلاقاً داخل الكائنات الحية . ويهتم علم الكيمياء العضوية بدراسة مركبات عنصر الكربون (باستثناء أكاسيد الكربون وأملاح الكربونات والسيانيد) . أما علم الكيمياء غير العضوية فيهتم بدراسة بقية

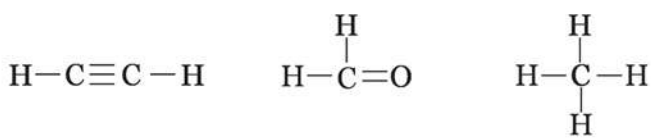
العناصر المعروفة وعددها ١١١ عنصرا أو أكثر . وقد يتطرق إلى الذهن أن عدد المركبات غير العضوية أكثر من عدد المركبات العضوية - ولكن العكس هو الصحيح . فعدد المركبات العضوية يتعدى العشرة ملايين ويزيد يوما بعد يوم ، أما جميع المركبات غير العضوية فلا يتعدى النصف مليون . أى أن النسبة بين المركبات العضوية إلى غير العضوية ٢٠ - ١ تقريبا.

ما سبب وفرة المركبات العضوية ؟

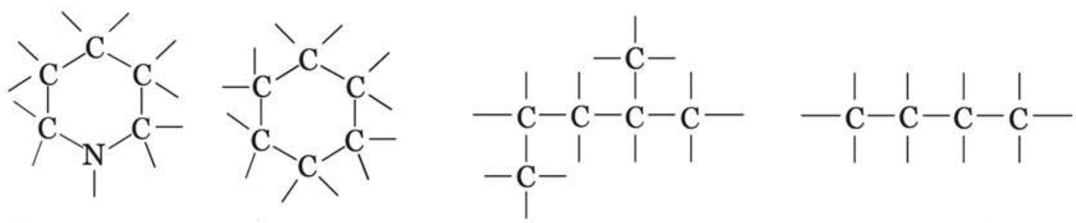
ترجع وفرة المركبات العضوية إلى قدرة ذرات الكربون على الارتباط مع نفسها أو مع غيرها بطرق عديدة. فقد ترتبط بروابط أحادية أو ثنائية أو ثلاثية .



مثل:



أو قد ترتبط ذرات الكربون مع بعضها بطرق مختلفة إما على هيئة سلاسل مستمرة أو سلاسل متفرعة أو حلقات متجانسة أو غير متجانسة .



حلقة غير متجانسة — حلقة متجانسة — سلسلة متفرعة — سلسلة مستمرة

وأمام هذا الكم الهائل من المركبات العضوية كان لزاماً على العلماء تصنيف هذه المركبات بشكل منظم فى مجموعات قليلة العدد نسبيًا ووضعوا أسسًا لتسميتها وسنلقى لاحقاً الضوء على بعض هذه المجموعات، وسندرس بعض التفاعلات المهمة ، وهدفنا من ذلك هو تقديم فكرة عامة عن بعض الموضوعات المهمة فى مجال الكيمياء العضوية وأهميتها فى حياتنا .

الفرق بين المركبات العضوية وغير العضوية

تدريب عملى :

أحضر بعض المواد العضوية الصلبة (مثل شمع البرافين والنفثالين) والمواد السائلة (مثل الكحول الايثيلى والاسيتون والجلسرين) وبعض المواد غير العضوية السائلة (مثل الماء) والصلبة (مثل ملح الطعام وكبريتات النحاس) .

قارن بين المواد العضوية وغير العضوية من حيث الذوبان - درجة الأنصهار - الغليان - القابلية للاشتعال - الرائحة - التوصيل الكهربى .

ويمكن أن نستنتج من هذه التجارب وغيرها الفرق بين المركبات العضوية وغير العضوية كما يوضحه الجدول التالى :

وجه المقارنة	المركبات العضوية	المركبات غير العضوية
١- التركيب الكيميائى	يشترط أن تحتوى على عنصر الكربون.	قد تحتوى على عناصر أخرى غير الكربون.
٢- الذوبان	لا تذوب فى الماء غالباً - وتذوب فى المذيبات العضوية مثل البنزين.	تذوب غالباً فى الماء.
٣- درجة الانصهار	منخفضة.	مرتفعة.
٤- درجة الغليان	منخفضة.	مرتفعة.
٥- الرائحة	لها روائح مميزة غالبا.	عديمة الرائحة غالباً.
٦- الاشتعال	تشتعل وينتج دائماً H_2O,CO_2	غير قابلة للاشتعال غالباً وإذا اشتعل بعضها تنتج غازات أخرى.
٧- أنواع الروابط فى الجزىء.	روابط تساهمية.	روابط أيونية غالبا.
٨ - التوصيل الكهربى	مواد غير الكتروليتية لا توصل التيار الكهربى.	مواد الكتروليتية توصل التيار الكهربى غالبا.
٩ - سرعة التفاعلات	بطيئة لأنها تتم بين جزيئات.	سريعة لأنها تتم بين أيونات.
١٠ - البلمرة أو التجمع	تتميز بقدرتها على تكوين بوليمرات.	لا توجد غالباً.
١١ - المشابهة الجزيئية (الايزوميرزم)	توجد بين كثير من المركبات.	لاتوجد غالباً بين جزيئات مركباتها هذه الخاصية.

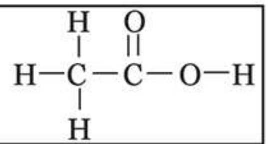
الصيغة الجزيئية والصيغة البنائية للمركبات العضوية

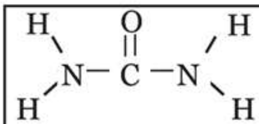
الصيغة الجزيئية : Molecular Formula:

هى صيغة تبين نوع وعدد ذرات كل عنصر فى المركب فقط ولا تبين طريقة ارتباط الذرات مع بعضها فى الجزيء .

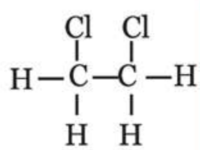
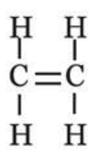
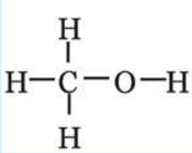
الصيغة البنائية : Structural Formula

هى صيغة تبين نوع وعدد ذرات كل عنصر فى الجزىء وطريقة ارتباط الذرات مع بعضها بالروابط التساهمية . فعدد الروابط التساهمية حول الذرة تبين تكافؤها فكل رابطة تساهمية واحدة تمثل تكافؤاً واحداً. ولكل عنصر يدخل فى تركيب المركبات العضوية تكافؤ محدد وثابت وهو فى ذرة الكربون (٤) وفى ذرة الهيدروجين (١) وفى ذرة الأكسجين (٢) وفى ذرة النيتروجين (٣) .





تدريب : وضح الصيغة البنائية للمركبات الآتية:

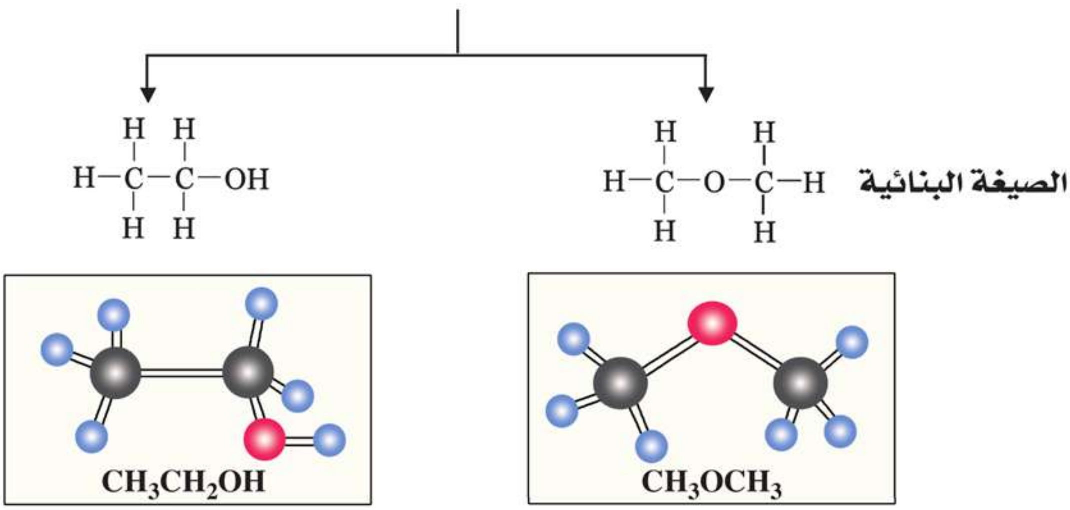
الصيغة الجزيئية	$C_2H_4Cl_2$	C_2H_4	C_2H_2	CH_4O
الصيغة البنائية			H−C≡C−H	

المشابهة الجزيئية (التشكل) : Isomerism:

هى ظاهرة وجود عدة مركبات عضوية تختلف عن بعضها فى الخواص الفيزيائية والكيميائية وبالتالى فى الصيغة البنائية ولكنها تشترك فى صيغة جزيئية واحدة -

ويتضح ذلك فى الصيغة الجزيئية C_2H_6O التى تمثل مركبين مختلفين تماماً هما الكحول الايثيلى والاثير ثنائى الميثيل .

الصيغة الجزيئية
C_2H_6O



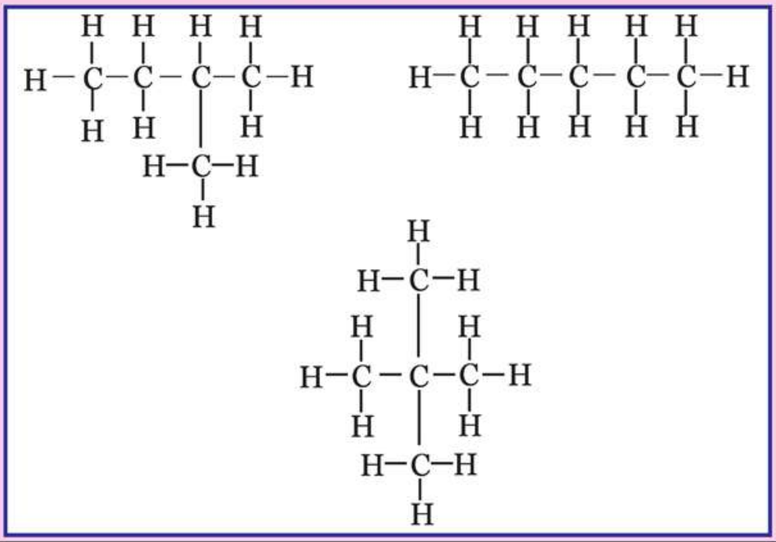
	الاثير ثنائى الميثيل	الكحول الايثيلى
درجة الانصهار	-١٣٨°م	-١١٧,٣°م
درجة الغليان	-٢٩,٥°م	٧٨,٥°م
التفاعل مع الصوديوم	**لا يتفاعل**	**يحل محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل**

ملحوظة :

كتابة الصيغ البنائية تظهر الجزىء كما لو كان مسطحاً - إنما هو فى الواقع جزىء مجسم تتجه ذراته فى الأبعاد الفراغية الثلاثة ولتوضيح شكل الجزىء الصحيح يجب استخدام النماذج الجزيئية وهى أنواع عديدة - أحد هذه الأنواع يستخدم كرات من البلاستيك وتمثل فيه ذرات كل عنصر بلون معين وحجم معين.

تدريب : أرسم متشكلات للصيغة الجزيئية C_5H_{12} (يفضل تكوينها باستخدام النماذج الجزيئية)

الحل :

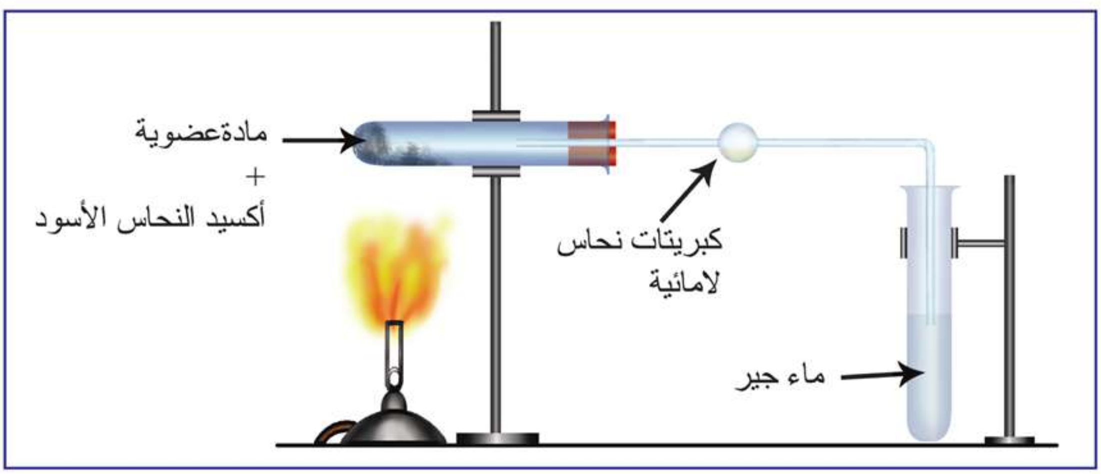


الكشف عن الكربون والهيدروجين فى المركبات العضوية :

تجربة عملية :

ضع فى أنبوبة اختبار قليل من أى مادة عضوية (قماش - جلد - ورق - بلاستيك) واخلطها مع أكسيد النحاس CuO فى أنبوبة اختبار تتحمل الحرارة ثم إمرار الأبخرة والغازات الناتجة على مسحوق كبريتات النحاس اللامائية البيضاء - ثم على ماء الجير (شكل ٩ - ١).

دون مشاهداتك وماذا تستنتج ؟ ثم أكتب معادلات التفاعل .



شكل (٩ - ١)

المشاهدة :

١ - يتحول لون كبريتات النحاس الأبيض إلى اللون الأزرق مما يدل على امتصاصها لبخار الماء الذى تكون من أكسجين أكسيد النحاس وهيدروجين المادة العضوية .

٢ - يتعكر ماء الجير مما يدل على خروج غاز ثانى أكسيد الكربون الذى تكون من أكسجين أكسيد النحاس وكربون المادة العضوية .

الاستنتاج :

المركب العضوى يحتوى على عنصرى الكربون والهيدروجين :

$$C + 2\,CuO \xrightarrow{\Delta} 2\,Cu + CO_2$$

$$2\,H + CuO \xrightarrow{\Delta} Cu + H_2O$$

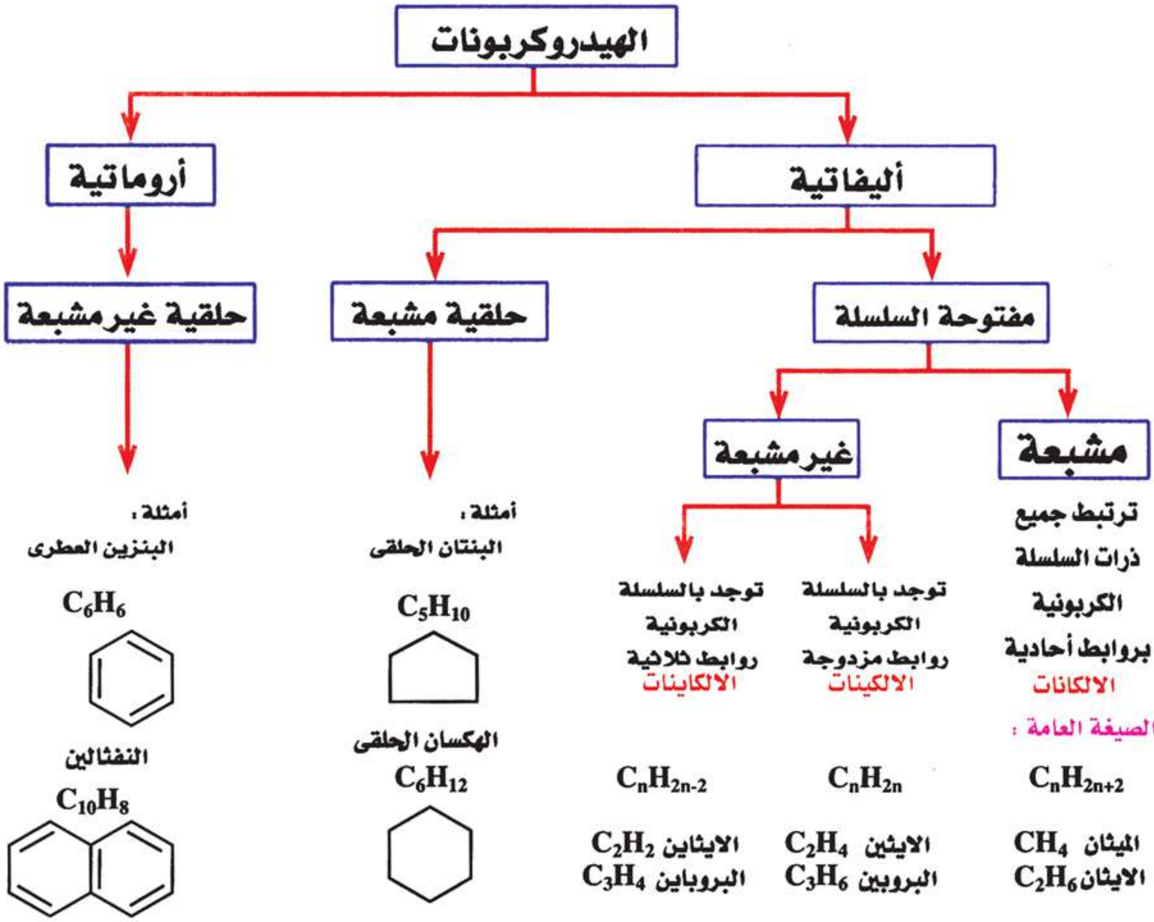
تصنيف المركبات العضوية

يتكون البناء الأساسى لأى مركب عضوى من عنصرى الكربون الهيدروجين فيما يعرف بالهيدروكربونات وتعتبر كافة أنواع المركبات العضوية الباقية مشتقات للهيدروكربونات.

الهيدروكربونات Hydrocarbons

هى مركبات عضوية تحتوى على عنصرى الكربون والهيدروجين فقط .

ويمكن تقسيم الهيدروكربونات إلى الأقسام المبينة فى الجدول التالى و سنتناول دراسة كل قسم منها بالتفصيل بعد ذلك .



أولا : الهيدروكربونات الأليفاتية مفتوحة السلسلة

أ- الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة :

الالكانات
Alkanes

الالكانات هى هيدروكربونات أليفاتية مفتوحة السلسلة الكربونية وترتبط ذرات الكربون فى جزيئاتها بروابط أحادية قوية من نوع سيجما التى يصعب كسرها لذا فهى مركبات خاملة كيميائياً نسبياً .

ويبين الجدول أسماء وصيغ العشرة مركبات الأولى فى سلسلة الالكانات :

الاسم	الصيغة	
ميثان	CH_4	CH_4
ايثان	CH_3-CH_3	C_2H_6
بروبان	$CH_3-CH_2-CH_3$	C_3H_8
بيوتان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	C_4H_{10}
بنتان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_5H_{12}
هكسان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_6H_{14}
هبتان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_7H_{16}
أوكتان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_8H_{18}
نونان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_9H_{20}
ديكان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$C_{10}H_{22}$

ومن الجدول السابق نلاحظ ما يلى :

١ - جميع الالكانات لها الصيغة العامة C_nH_{2n+2} حيث (n) عدد ذرات الكربون .

٢ - كل مركب يزيد عن الذى يسبقه بمجموعة $(-CH_2)$.

٣ - جميع مركبات السلسلة تنتهى بالمقطع آن (ane) الذى يدل على انتمائه لسلسلة الالكانات أما المقطع الأول من الأسم فيدل غالباً على عدد ذرات الكربون (ميث = ١ ، ايث = ٢ ، بروب = ٣ ، بيوت = ٤ ، بنت = ٥ ... وهكذا) وتكون الالكانات سلسلة متجانسة .

السلسلة المتجانسة Homologous Series :

هى مجموعة من المركبات يجمعها قانون جزيئى عام وتشترك فى خواصها الكيميائية وتتدرج فى خواصها الفيزيائية .

وتلعب الالكانات دوراً هاماً كوقود ومواد أولية تستخدم فى تحضير العديد من المركبات العضوية الأخرى . وتوجد بكميات كبيرة فى النفط الخام. ويتم فصلها عن بعضها بواسطة التقطير التجزيئى .

فالميثان يوجد بنسبة تتروح بين ٥٠٪ إلى أكثر من ٩٠٪ فى الغاز الطبيعى المستخدم حالياً كوقود فى المنازل. كما يعبأ البروبان والبيوتان فى اسطوانات ويستخدم أيضاً كوقود.

أما الالكانات الأطول فى السلسلة الكربونية فتوجد فى الكيروسين وزيت الديزل وزيوت التشحيم وشمع البارافين .

مجموعة أو شق الالكيل (-R) Alkyl Radical :

هى مجموعة ذرية لا توجد منفردة وتشتق من الالكان المقابل بعد نزع ذرة هيدروجين منه - وتسمى باسم الالكان المشتقة منه باستبدال المقطع (آن) بالمقطع (يل) - ويرمز لها بالرمز (R) وصيغتها العامة C_nH_{2n+1}.

أمثلة		R−H $\xrightarrow{-H}$ (R-) ألكان C_nH_{2n+2} → شق الكيل C_nH_{2n+1}	
		شق الكيل	**ألكان**
كلوريد ميثيل	CH_3Cl	ميثيل $-CH_3$	ميثان CH_4
بروميد ايثيل	C_2H_5Br	إيثيل $-C_2H_5$	ايثان C_2H_6
يوديد البروبيل	C_3H_7I	بروبيل $-C_3H_7$	بروبان C_3H_8
كلوريد بيوتيل	C_4H_9Cl	بيوتيل $-C_4H_9$	بيوتان C_4H_{10}

تسمية الالكانات (بنظام الايوباك) :

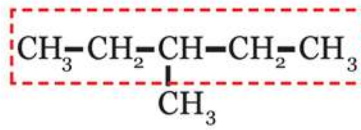
استخدم الكيميائيون القدماء أسماءًا للمركبات العضوية القليلة التى كانوا يعرفونها انذاك وكانت هذه الأسماء تشير غالباً إلى المصدر الذى استخلص منه هذا المركب و عرفت هذه الأسماء بالأسماء الشائعة. ومع التقدم المستمر وكثرة المركبات العضوية أتفق علماء الاتحاد الدولى للكيمياء البحتة والتطبيقية .

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

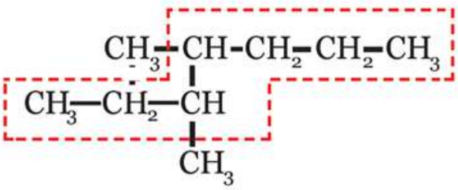
على إتباع نظام معين فى تسمية أى مركب عضوى تمكن كل من يقرأه أو يكتبه من التعرف الدقيق على بناء هذا المركب .

والإسم الشائع أو القديم للالكانات هو البارافينات ويتبع فى تسميتها الخطوات التالية :

١ - تحدد أطول سلسلة كربونية متصلة (سواء كانت مستقيمة أو متفرعة) ومنها يحدد أسم الالكان .



السلسلة الأساسية هى البنتان

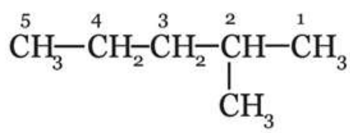


السلسلة الأساسية هى الهبتان

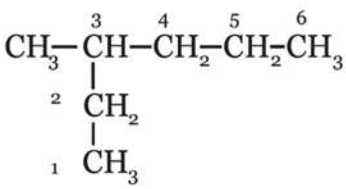
٢ - ترقيم ذرات الكربون :

أ - إذا كانت أطول سلسلة كربونية خالية من التفرعات - ترقم ذرات الكربون من أى طرف فى السلسلة الأيمن أو الأيسر .

ب - إذا كانت أطول سلسلة كربونية متصلة بمجموعة ألكيل أو أى ذرات أخرى يبدأ ترقيم السلسلة الكربونية من الطرف الأقرب لمكان التفرع - وتبدأ التسمية برقم ذرة الكربون الذى يخرج منها الفرع - ثم اسم الفرع - وتنتهى التسمية باسم الالكان .

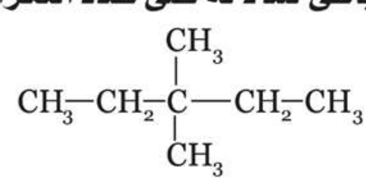


٢- ميثيل بنتان

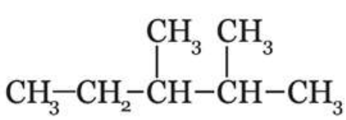


٣- ميثيل هكسان

٣ - إذا تكررت المجموعة الفرعية فى السلسلة الكربونية تستخدم المقدمات ثنائى أو ثلاثى أو رباعى للدلالة على عدد التكرار .

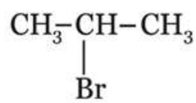


٣،٣- ثنائى ميثيل بنتان

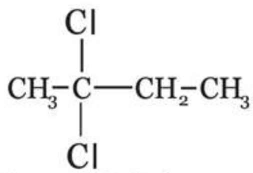


٣،٢ - ثنائى ميثيل بنتان

٤ - إذا كان الفرع ذرة هالوجين مثل الكلور أو البروم أو مجموعة $N\bar{O}_2$ فيكتب اسمها منتهياً بحرف (و) فيقال كلورو أو برومو أو نيترو .

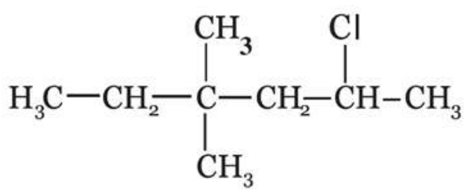


٢-برومو بروبان

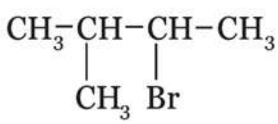


٢،٢-ثنائى كلوروبيوتان

٥ - إذا كانت الفروع مختلفة (مجموعة الكيل وهالوجينات مثلاً) فترتب حسب الترتيب الأبجدى لأسمائها اللاتينية .

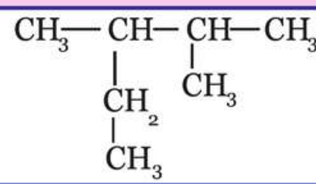


٢-كلورو-٤،٤-ثنائى ميثيل هكسان

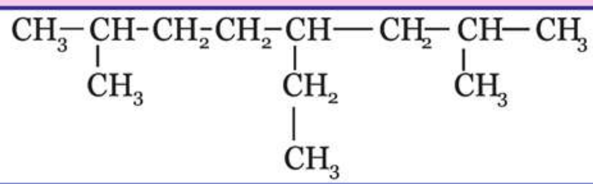


٢- برومو -٣- ميثيل بيوتان

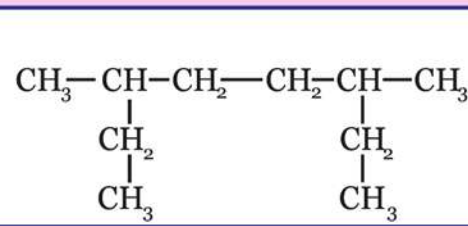
تدريب : أكتب اسماء المركبات الآتية حسب نظام الأيوباك:



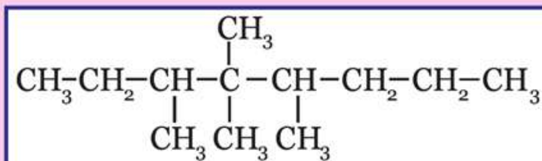
٢،٣- ثنائى ميثيل بنتان



٤ ايثيل -٢، ٧- ثنائى ميثيل أوكتان



٣،٦- ثنائى ميثيل أوكتان



٣، ٤، ٤، ٥- رباعى ميثيل أوكتان

الميـــثـــان
CH_4 Methane

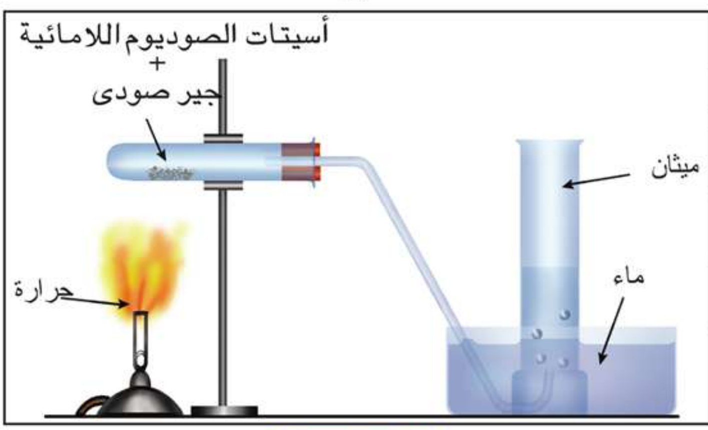
هو أول سلسلة الالكانات ويعتبر أبسط المركبات العضوية على الإطلاق - ويكون نسبة كبيرة قد تصل إلى أكثر من ٩٠٪ من الغاز الطبيعى الموجود فى باطن الأرض أو مصاحباً للبترول . كما يوجد فى مناجم الفحم التى قد تتعرض للانفجار نتيجة اشتعاله ويسمى الغاز أحياناً بغاز المستنقعات لأنه يخرج على هيئة فقاقيع من قاع المستنقعات نتيجة لتحلل المواد العضوية .

ويوجد فى الهواء الجوى نسبة قليلة جداً من الميثان لا تتعدى ٠,٠٠٠٢٢٪ لكن يعتقد أنه كان المكون الرئيسى للغلاف الجوى للأرض عند بداية تكوينها فقد كان الغلاف الجوى يتكون أساساً من الميثان والنشادر والهيدروجين وبخار الماء . وهى غازات لمعظمها خاصية اختزالية . إلا أنه نتيجة لتعرض هذه الغازات للأشعة فوق البنفسجية الشديدة الصادرة من الشمس عبر ملايين السنين حدثت كثير من التفاعلات الكيميائية أدت إلى سيادة غازى النيتروجين والأكسجين - وانقلب الغلاف الجوى من غلاف مختزل إلى غلاف مؤكسد يساعد فى عمليات الاحتراق .

تحضير الميثان فى المختبر :

يحضر الميثان فى المختبر من التقطير الجاف لملح اسيتات الصوديوم اللامائية مع الجير الصودى باستخدام جهاز كالمبين بالشكل (٩ - ٢).

$$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow[\Delta]{CaO} CH_4 + Na_2CO_3$$



شكل (٩ - ٢)

ويلاحظ أن الجير الصودى هو خليط من الصودا الكاوية NaOH والجير الحى (أكسيد الكالسيوم CaO) ولا يدخل الأخير فى التفاعل إنما يساعد على خفض درجة إنصهار الخليط .

الخواص العامة للالكانات :

أ - الخواص الفيزيائية :

١ -المركبات الأربعة الأولى عبارة عن غازات فى درجات الحرارة العادية فالميثان يستخدم كوقود فى المنازل . أما خليط البروبان والبيوتان فتسال وتعبأ فى اسطوانات تستخدم كوقود . وحيث أن البروبان أكثر تطايراً (اقل فى درجة الغليان) من البيوتان. لذا نجد أن نسبة البروبان تكون أكثر فى المناطق الباردة . أما فى المناطق الدافئة فتحتوى اسطوانات الغاز على نسبة أكبر من البيوتان.

٢- الألكانات التى تحتوى من ٥-١٧ ذرة كربون سوائل مثل الجازولين والكيروسين و يستخدما كوقود أيضا .

٣- المركبات التى تحتوى على أكثر من ١٧ ذرة كربون مواد صلبة مثل شمع البارافين .

٤- الألكانات مواد غير قطبية لا تذوب فى الماء - لذا تغطى الفلزات بالإلكانات الثقيلة لتحميها من التآكل.

ب- الخواص الكيميائية :

ترتبط ذرات الكربون ببعضها فى الألكانات بروابط من نوع سيجما القوية التى يصعب كسرها إلا تحت ظروف خاصة - لذا نجد أن الألكانات خاملة نسبيا فى تفاعلاتها الكيميائية .

١- الاحتراق : تحترق الألكانات وتكون ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء - وهى تفاعلات طاردة للحرارة لذا تستخدم كوقود .

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + \text{طاقة}$$

٢- التفاعل مع الهالوجينات :

أ) فى ضوء الشمس المباشر : إذا تفاعل الميثان مع الكلور أو الفلور فى ضوء الشمس المباشر ينتزع الهالوجين الهيدروجين من جزئ الميثان وينفرد الكربون ويصاحب هذا التفاعل إنفجاراً ويسمى هذا التفاعل - تفاعل نزع Elimination reaction

$$CH_4 + 2Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء مباشر}} C + 4HCl$$

ب- فى الضوء غير المباشر : تتفاعل الألكانات مع الهالوجينات فى ضوء الشمس غير المباشر فى سلسلة من تفاعلات الاستبدال (Substitution reactions) .

1- $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء غير مباشر}} CH_3Cl + HCl$

كلوريد ميثيل

(كلورو ميثان)

2- $CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء غير مباشر}} CH_2Cl_2 + HCl$

ثنائى كلورو ميثان

(كلوريد الميثيلين)

3- $CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء غير مباشر}} CHCl_3 + HCl$

ثلاثى كلورو ميثان

(الكلوروفورم)

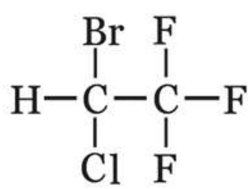
4- $CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء غير مباشر}} CCl_4 + HCl$

رباعى كلورو ميثان

(رابع كلوريد الكربون)

تدريب : ما هى نواتج تفاعل الإيثان مع الكلور ، أكتب الصيغ البنائية لها .

استخدامات مشتقات الألكانات الهالوجينية



الهالوثان

١- استخدم الكلوروفورم $CHCl_3$ لمدة طويلة كمخدر ، ولكن توقف استخدامه لأن عدم التقدير الدقيق للجرعة اللازمة لكل مريض تسبب فى وفيات كثيرة، ويستخدم حاليا بأمان أكثر مخدر الهالوثان وصيغته $CHBrCl\text{-}CF_3$ وهو (٢- برومو ٢-كلورو - ١,١,١ ثلاثى فلوروإيثان) .

٢- يستخدم مركب ١,١,١ ثلاثى كلورو إيثان فى عمليات التنظيف الجاف.

٣- استخدمت الفريونات فى أجهزة التكييف والثلاجات وكمواد دافعة للسوائل والروائح وكمنظفات للأجهزة الألكترونية- والفريونات عبارة عن مشتقات هالوجينية للألكانات مثل CF_4 رابع فلوريد الميثان ولكن أشهرها هو ثنائى كلورو- ثنائى فلوروالميثان CF_2Cl_2 وتستخدم الفريونات بكميات كبيرة لرخص ثمنها وسهولة

إسالتها - وهى غير سامة ولا تسبب تآكلا فى المعادن ، إلا أنها تسببت فى تآكل طبقة الأوزون التى تقى الأرض من أخطار الأشعة فوق البنفسجية - وهناك اتفاقا دوليا يحرم استخدامها بداية من عام ٢٠٢٠ .

٣- التكسير الحرارى الحفزى : Thermal Catalytic Craking

تجرى هذه العملية أثناء تكرير البترول وذلك لتحويل النواتج البترولية الطويلة السلسلة والثقيلة إلى جزيئات أصغر وأخف ، وتتم عملية التكسير بتسخين منتجات البترول الثقيلة وتحت ضغط مرتفع فى وجود عوامل حفازة فينتج نوعين من المنتجات .

أ - الكانات ذات سلسلة قصيرة تستخدم مع الجازولين الذى يحتاجه العالم باضطراد مستمر .

ب- الكينات قصيرة مثل الإيثين والبروبين التى تقوم عليها صناعات كيميائية كثيرة أهمها صناعة البوليمرات .

$$\underset{\text{أوكتان}}{C_8H_{18}} \xrightarrow[\text{عامل حفز}]{\text{ضغط - حرارة}} \underset{\text{بيوتين}}{C_4H_8} + \underset{\text{بيوتان}}{C_4H_{10}}$$

الأهمية الاقتصادية للألكانات :

١- الحصول على الكربون المجزأ (أسود الكربون) :

يدخل الكربون المجزأ بكميات كبيرة فى صناعة إطارات السيارة وكصبغة فى الحبر الأسود والبويات وورنيش الأحذية ، ويمكن الحصول عليه بتسخين الميثان (بمعزل عن الهواء) لدرجة ١٠٠٠°م .

$$CH_4 \xrightarrow{1000^\circ c} C + 2H_2$$

٢- الحصول على الغاز المائى :

الغاز المائى هو خليط من غازى الهيدروجين وأول أكسيد الكربون وهو يستخدم كمادة مختزلة أو وقودا قابلا للإشتعال .

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[\text{عامل حفز}]{725^\circ c} CO + 3H_2$$

ب- الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة مفتوحة السلسلة :

تقسم الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة مفتوحة السلسلة إلى مجموعتين :

١- مجموعة الألكينات Alkenes وتتميز بوجود رابطة مزدوجة أو أكثر فى السلسلة الكربونية .

٢- مجموعة الألكاينات Alkynes وتتميز بوجود رابطة ثلاثية فى السلسلة الكربونية .

١ - الألكينات Alkenes

الأوليفينات (Olifenes) هى هيدروكربونات توجد بين ذرات الكربون فى جزيئاتها رابطة مزدوجة على الأقل - ويمكن اعتبار الألكينات مشتقات من الألكانات وذلك بانتزاع ذرتى هيدروجين من جزئ الألكان المقابل ولذلك فهى تكون سلسلة متجانسة قانونها العام C_nH_{2n} وكل مركب فى هذه السلسلة يقل عن مثيله فى سلسلة الألكانات بذرتى هيدروجين .

تسمية الألكينات :

١- تتبع نفس الخطوات التى اتبعناها فى تسمية الألكانات ، وهى اختيار أطول سلسلة كربونية ويستبدل المقطع (ان) فى اسم الألكان بالمقطع (ين) فى اسم الألكين على أن يسبق هذا المقطع رقم ذرة الكربون فى الرابطة المزدوجة الأقرب إلى بداية السلسلة .

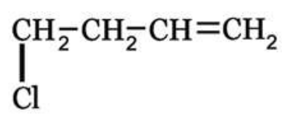
$CH_3—CH=CH_2$

١- بروبين

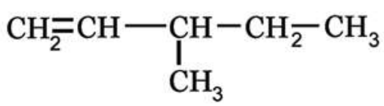
$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_3$

٢- بنتين

٢- يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب إلى الرابطة المزدوجة بغض النظر عن موقع أى مجموعات أخرى.



٤- كلورو -١- بيوتين



٣- مثيل -١- بنتين

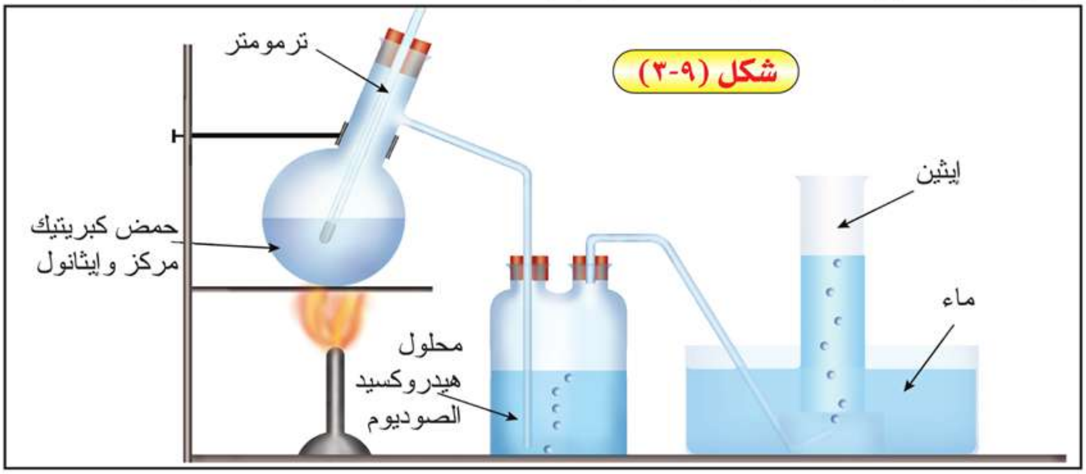
وتتميز الألكينات بوجود الرابطة المزدوجة، تكون إحدى هاتين الرابطتين من نوع سيجما القوية أما الرابطة الأخرى فهى من نوع باى الضعيفة سهلة الكسر مما يفسر نشاط الألكينات .

الايثين Ethene C_2H_4

الاسم الشائع للإيثين هو الإثيلين - وهو أول مركبات الألكينات .

تحضيره فى المختبر :

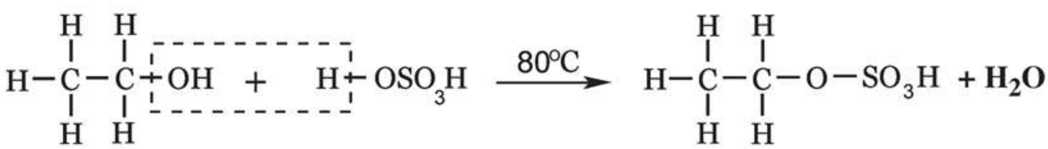
يحضر الإيثين بانتزاع الماء من الكحول الإيثيلى بواسطة حمض الكبريتيك المركز الساخن إلى ١٨٠°م باستخدام جهاز كالمبين بالشكل (٩ - ٣).



شكل (٩-٣)

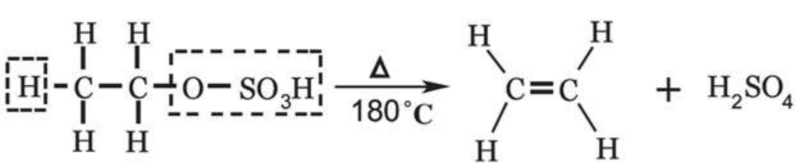
ويتم هذا التفاعل على خطوتين متتاليتين :

١- يتفاعل الإيثانول مع حمض الكبريتيك المركز مكونا كبريتات إيثيل هيدروجينية .



كبريتات ايثيل هيدروجينية

٢- تنحل كبريتات الإيثيل الهيدروجينية بالحرارة ويتكون الإيثين :



خواص الألكينات :

الخواص الفيزيائية :

١- المركبات الأولى من سلسلة الألكينات غازات أما المركبات التى تحتوى من ٥ -١٥ ذرة

كربون فهى سوائل والمركبات الأعلى مواد صلبة .

٢- الألكينات مواد غير قطبية لا تذوب فى الماء وإنما تذوب فى المركبات العضوية مثل الأثير والبنزين ورابع كلوريد الكربون .

الخواص الكيميائية :

تعتبر الألكينات أكثر نشاطا من الألكانات ويرجع ذلك إلى احتوائها على روابط من نوع باى الضعيفة سهلة الكسر .

١- الاحتراق : تشتعل الألكينات فى الهواء من خلال تفاعل طارد للحرارة وينتج ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء .

$$C_2H_4 + 3\,O_2 \xrightarrow{\Delta} 2\,CO_2 + 2\,H_2O + \text{طاقة}$$

٢- تفاعلات الإضافة : تتميز الألكينات بقدرتها على الدخول فى تفاعلات بالإضافة مع المواد الأخرى - حيث تنكسر الرابطة باى وتبقى الرابطة سيجما فقط وتتكون مركبات مشبعة .

أ) إضافة الهيدروجين :

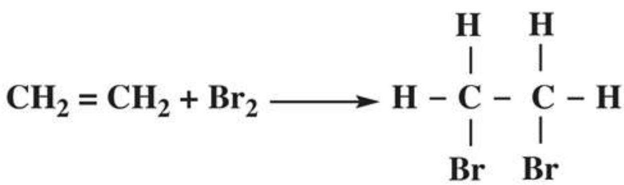
تتفاعل الألكينات مع الهيدروجين فى وجود عوامل حفازة مثل النيكل أو البلاتين مع التسخين - ويتكون الألكان المقابل .

$$\underset{\text{ايثين}}{CH_2 = CH_2} + H_2 \xrightarrow[150\text{-}300^\circ C]{Pt\ or\ Ni} \underset{\text{إيثان}}{CH_3{-}CH_3}$$

ويعتبر تفاعل هدرجة المركبات غير المشبعة تفاعلا أساسيًا فى تحضير المسلى الصناعى (الزيوت المهدرجة) حيث أن زيوت الطعام مثل زيت الذرة وزيت عباد الشمس تحتوى جزيئاتها على سلاسل كربونية غير مشبعة - لذا فدرجات إنصهارها منخفضة وتوجد فى الحالة السائلة فى درجة الحرارة العادية (حتى إذا وضعت فى الثلاجة) وبهدرجة هذه الزيوت فى وجود النيكل تتصلب لتتحول المركبات غير المشبعة إلى مركبات مشبعة.

ب) إضافة الهالوجينات :

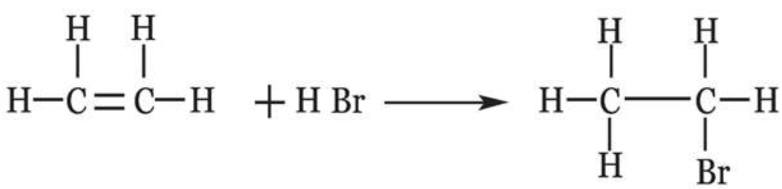
تتفاعل الهالوجينات مع الألكينات بالإضافة - ويستغل هذا التفاعل للكشف عن الألكينات غير المشبعة فعند رج الإيثين مع البروم المذاب فى رابع كلوريد الكربون يزول لون البروم الأحمر ويتكون ١ ، ٢ ثنائى برومو إيثان عديم اللون .



ج) إضافة هاليدات الهيدروجين (HX):

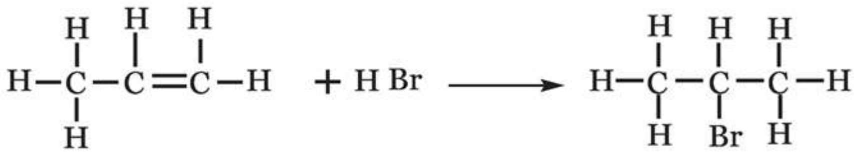
تتفاعل الألكينات بالإضافة مع هاليدات الهيدروجين حيث تتكسر الرابطة باى وتتصل ذرة هيدروجين بإحدى ذرتى الكربون فى الرابطة باى وذرة الهالوجين بذرة الكربون الأخرى ويتكون هاليد الألكيل المقابل - وتتوقف نواتج الإضافة على نوع الألكين .

أ) إذا كان الألكين متماثل (أى أن ذرتى الكربون المتصلتين بالرابطة المزدوجة تحتويان نفس العدد من ذرات الهيدروجين) - فتضيف أى من ذرتى الكربون ذرة الهيدروجين والذرة الأخرى تضيف ذرة الهالوجين.



برومو ايثان

ب) إذا كان الألكين غير متماثل (أى أن ذرتى الكربون المتصلتين بالرابطة المزدوجة تحتويان عددا غير متساو من ذرات الهيدروجين) ، نجد أن ذرة الهيدروجين ، تضاف إلى ذرة الكربون الأغنى بالهيدروجين - بينما تتجه ذرة الهالوجين إلى ذرة الكربون الأخرى المتصلة بعدد أقل من ذرات الهيدروجين ، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة ماركو نيكوف .



بروبين   ٢- برومو بروبان

قاعدة ماركونيكوف :

عند إضافة متفاعل غير متماثل (HX أو $H\text{-}OSO_3H$) إلى ألكين غير متماثل فإن الجزء الموجب من المتفاعل يضاف إلى ذرة الكربون الحاملة لعدد أكبر من ذرات الهيدروجين - والجزء السالب يضاف إلى ذرة الكربون الحاملة لعدد أقل من ذرات الهيدروجين .

د) إضافة الماء :

نظراً لأن الماء الكتروليت ضعيف فإن تركيز أيون الهيدروجين الموجب يكون ضعيفاً ولا يستطيع كسر الرابطة المزدوجة لذا لايتم التفاعل إلا فى وسط حامضى لتوفير أيون الهيدروجين الموجب لذا يضاف حمض الكبريتيك أولاً إلى الايثين فتتكون كبريتات الإيثيل الهيدروجينية التى تتحلل مائياً مكونه الكحول الايثيلى .

$$CH_2{=}CH_2 + H\text{-}OSO_3H \xrightarrow[80^{\circ}C]{\Delta} CH_3{-}CH_2\text{-}OSO_3H$$

كبريتات ايثيل هيدروجينية

$$CH_3{-}CH_2\text{-}OSO_3H + H_2O \xrightarrow[110^{\circ}C]{\Delta} CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + H_2SO_4$$

وبالجمع

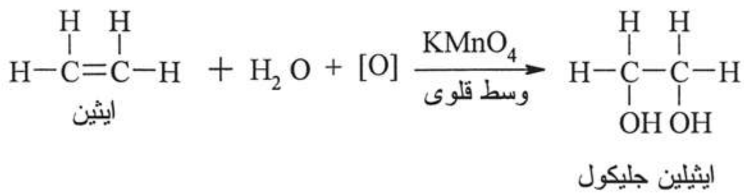
$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$$

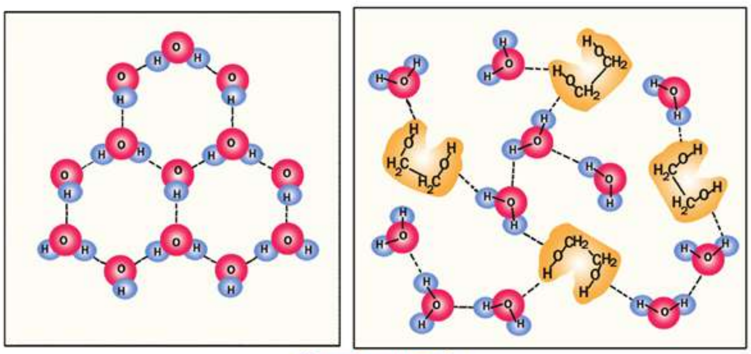
٣ - الأكسدة :

تتأكسد الالكينات بالعوامل المؤكسدة مثل فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 أو برمنجانات البوتاسيوم القلوية وتتكون مركبات ثنائية الهيدروكسيل تعرف بالجلايكولات .

تفاعل باير :Baeyr's reaction

عند إمرار الايثين فى محلول برمنجانات البوتاسيوم فى وسط قلوى يزول لون برمنجانات البوتاسيوم وهو اختبار هام للكشف عن وجود الرابطة المزدوجة.





شكل (٩-٤)

والاثيلين جليكول هو المادة الأساسية المانعة لتجمد المياه فى مبردات السيارات حيث أنه يكون روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء فيمنع تجمع جزيئات الماء مع بعضها على هيئة بلورات ثلج كما هو موضح بشكل (٩ - ٤) .

٤ - البلمرة : Polymerization

كلمة بوليمر كلمة لاتينية الأصل معناها عديد الوحدات . وتعتبر عملية البلمرة من التفاعلات الكيميائية الهامة التى فتحت الباب على مصراعيه لتحضير العديد من المنتجات التى ساهمت فى إزدهار الحضارة . والبلمرة عبارة عن تجمع عدد كبير من جزيئات مركبات بسيطة غير مشبعة يتراوح عددها من المائة حتى المليون لتكوين جزىء كبير عملاق له نفس الصيغة الأولية للمركب الأصلى ويسمى الجزىء الأولى الصغير بالمونومر .

وهناك طريقتين أساسيتين لعملية البلمرة :

١ - البلمرة بالإضافة : Addition Polymerization

وتتم بإضافة أعداد كبيرة جداً من جزيئات مركب واحد صغير وغير مشبع إلى بعضها

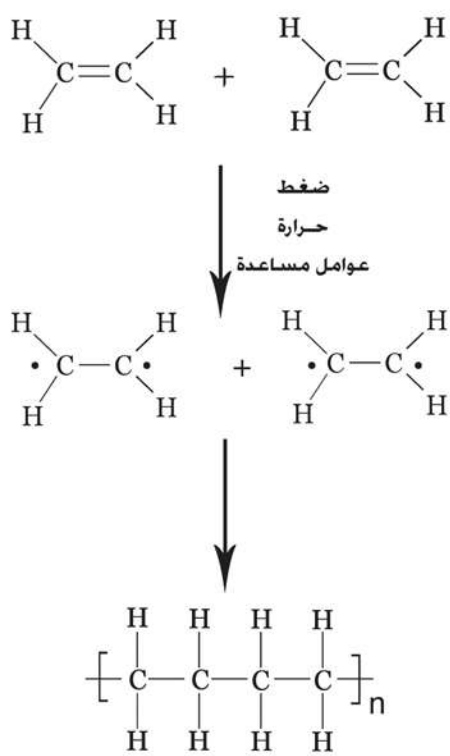
لتكون جزيء مشبع كبير جداً مثل البولى ايثيلين .

٢ - البلمرة بالتكاثف : Condensation Polymerization

وتتم بين مونومرين مختلفين يحدث بينهما عملية تكاثف أى ارتباط مع فقد جزىء بسيط مثل الماء - ويتكون بوليمر مشترك Copolymer ويعتبر هو الوحدة الأولى التى تستمر فيها عملية البلمرة بين جزيئاتها وسنتعرض لدراسة هذا النوع فيما بعد .

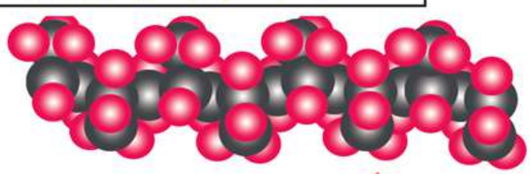
وتتميز الالكينات بأنها تكون بوليمرات بالإضافة - فعند تسخين الايثين تحت ضغط كبير (حوالى ١٠٠٠جو) فى وجود فوق الأكاسيد كمواد بادئة للتفاعل يتكون البولى ايثيلين الذى تبلغ كتلته الجزيئية ٣٠,٠٠٠ (لاحظ أن الكتلة الجزيئية للايثين = ٢٨ فقط) وتفسر عملية بلمرة الايثين بالإضافة إلى أن الرابطة باى تنكسر ويتحرر الكترونى هذه الرابطة ويصبح لكل ذرة كربون الكترون حر. ثم ترتبط ذرات الكربون عن طريق الكتروناتها الحرة مع بعضها بروابط تساهمية أحادية مكونة سلاسل طويلة من جزيئات البوليمر .

ويتبين ذلك فى المعادلات الآتية :

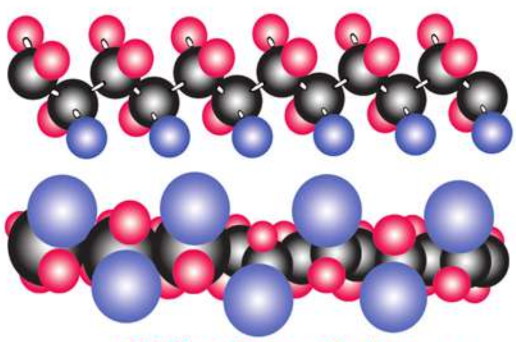


بوليمر بولي اثيلين

الشكل البنائى لبعض البوليمرات



أ- بولى بروبلين

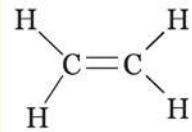
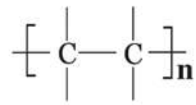
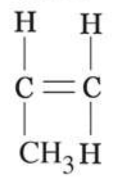
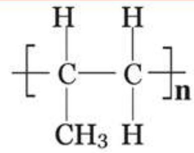
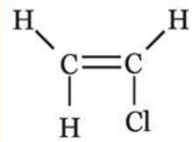
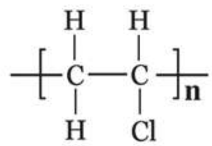
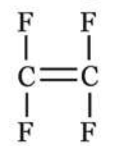
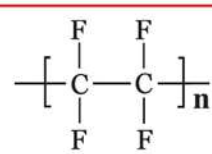


ب- بولى كلورو إيثين (PVC)



جـ- بولى رباعى فلورو إيثين (التفلون)

يبين الجدول التالى بعض مونومرات الألكينات ومشتقاتها الناتجة بالإضافة وأهم استخداماتها.

المونومر	البوليمر	الاسم التجارى	خواصه	استخداماته
ايثين 	 بولى ايثيلين	بولى ايثيلين	لين ويتحمل المواد الكيميائية	الرقائق والأكياس البلاستيك - الزجاجات البلاستيك - الخراطيم.
بروبين 	 بولى بروبلين	بولى بروبلين (PP)	قوى وصلب	السجاد - المفارش - الشكائر البلاستيك - المعلبات.
كلورو ايثين كلوريد فينيل 	 بولى كلورو ايثين	PVC بولى فينيل كلوريد	قوى وصلب أو لين	مواسير الصرف الصحى والرى - أنابيب بلاستيك - أحذية - خراطيم مياه - عوازل أسلاك كهربائية - الأرضيات - زجاجات الزيوت - جراكن الزيوت المعدنية.
رباعى فلورو ايثين 	 بولى رباعى فلورو ايثين	تفلون	يتحمل الحرارة - لا يلتصق - عازل للكهرباء وخامل	تبطين أوانى الطهى - خيوط جراحية.

٢-الألكاينات Alkynes
(الأستيلينات Acetylenes)

هى مجموعة من الهيدروكربونات مفتوحة السلسلة توجد بين ذرات الكربون فى السلسلة الكربونية رابطة ثلاثية واحدة على الأقل . وهى تكون سلسلة متجانسة قانونها العام C_nH_{2n-2} أى أن كل مركب منها يقل ذرتى هيدروجين عن مثيله من الالكينات وبالتالى أربعة ذرات هيدروجين عن مثيله من الالكانات ، ونجد أن إحدى الروابط الثلاثية من نوع سيجما القوية إما الرابطتين الأخريين فمن نوع باى الضعيف لذا فهى مركبات شديدة النشاط .

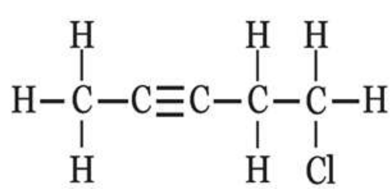
وأول مركبات هذه المجموعة الايثاين C_2H_2 واسمه الشائع هو الاستيلين والذى سميت هذه المجموعة باسمه .

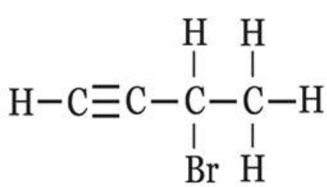
تسمية الألكاينات :

١ - تتبع نفس الطريقة السابقة التى استخدمناها فى تسمية الالكانات بأن نختار أطول سلسلة كربونية متصلة ثم نسمى الالكان المقابل بعد استبدال النهاية (ان) بالنهاية (آين) .

٢ - ترقم السلسلة من الطرف القريب للرابطة الثلاثية بغض النظر عن موقع أى مجموعات متفرعة أخرى .

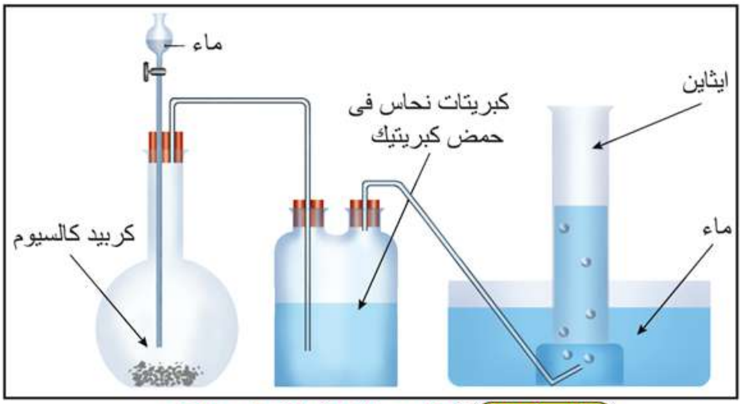
٣ - يسبق أسم الالكاين رقم ذرة الكربون المتصلة بالرابطة الثلاثية .


٥-كلورو-٢-بنتاين


٣- برومو - ١ - بيوتاين

الأيثاين (الأستيلين) H—C≡C—H
Ethyne

تحضيره في المختبر:



شكل (٩-٥) تحضير الاستيلين فى المختبر

يحضر بتنقيط الماء على كربيد الكالسيوم (ثانى كربيد الكالسيوم) باستخدام جهاز كالمبين بشكل (٩-٥).

يلاحظ أن الغاز قبل جمعه يمرر أولا على محلول كبريتات نحاس فى حمض كبريتيك مخفف لازالة غاز الفوسفين PH_3 وغاز كبريتيد الهيدروجين H_2S الناتجين من الشوائب الموجودة فى كربيد الكالسيوم.

$$CaC_2 \;(\text{Ca bonded to } C\equiv C) + 2H\text{-}OH \longrightarrow H-C\equiv C-H + Ca(OH)_2$$

كربيد كالسيوم

خواص الايثاين :

١ - **الاحتراق :** يحترق الايثاين بلهب مدخن إذا كانت كمية الهواء محدودة وذلك لعدم احتراق الكربون تماماً.

$$2C_2H_2 + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2CO_2 + 2H_2O + 2C$$

أما إذا كانت كمية الهواء وفيرة يحترق الايثاين تماماً معطياً ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء من خلال تفاعل طارد للحرارة .

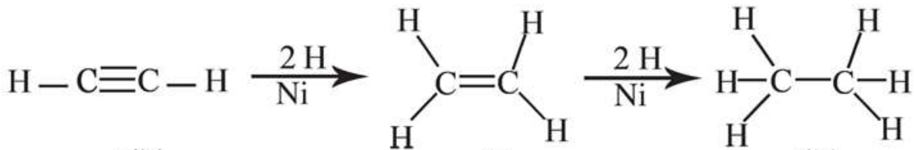
$$2C_2H_2 + 5O_2 \xrightarrow{\Delta} 4CO_2 + 2H_2O + Heat$$

وتبلغ الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل حوالى ٣٠٠٠°م ولذا يستخدم ما يعرف بلهب الأكسى استيلين فى لحام وقطع المعادن .

٢ - **تفاعلات الإضافة :** نظراً لأن جزىء الايثاين يحتوى على رابطتين باى بجانب الرابطة سيجما . فإنه يتفاعل بالإضافة على مرحلتين حيث تتحول الرابطة الثلاثية إلى رابطة

ثنائية ثم إلى رابطة أحادية وتتضح تفاعلات الإضافة فيما يلى :

أ - الهدرجة فى وجود النيكل المجزأ :



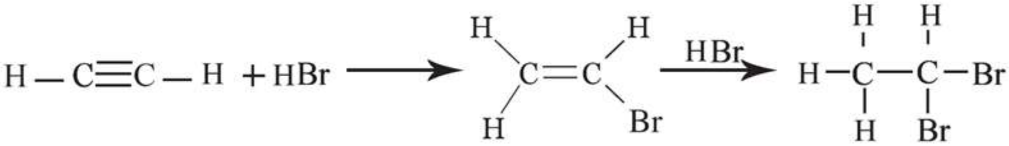
ايثاين — ايثين — ايثان

ب - الهلجنة : يتفاعل الايثاين مع الهالوجينات بشدة وقد يكون التفاعل مصحوباً بلهب وضوء عندما يتفاعل مع الكلور ولكن عندما يمرر الايثاين فى محلول البروم المذاب فى رابع كلوريد الكربون يزال لون البروم الأحمر ويستخدم هذا التفاعل فى الكشف عن عدم التشبع فى جزئ الايثاين .

$$C_2H_2 + Br_2 \longrightarrow C_2H_2Br_2 \xrightarrow{Br_2} C_2H_2Br_4$$

ثنائي برومو ايثين — رباعي برومو ايثان

٣ - إضافة الأحماض الهالوجينية : (HX)

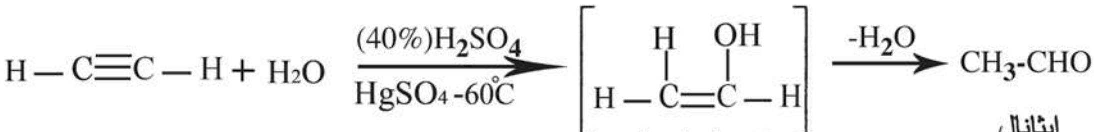


١,١ ثنائي برومو ايثان

لماذا لا يتكون ٢،١ ثنائى برومو ايثان ...؟ (تذكر قاعدة ماركونيكوف)

٤ - إضافة الماء - الهيدرة الحفزية Catalytic Hydration

يتفاعل الايثاين مع الماء بالإضافة وذلك فى وجود عوامل حفز مثل حمض الكبريتيك وكبريتات الزئبق عند ٦٠°م لتكوين الاسيتالدهيد (الايثانال) .



كحول الفينيل
Vinyl alcohol
مركب غير ثابت

ايثانال
(اسيتالدهيد)

ويستغل هذا التفاعل فى صناعة حمض الايثانويك وذلك بأكسدة الايثانال (الاسيتالدهيد).

$$CH_3{-}CHO \xrightarrow[\text{أكسدة}]{[O]} CH_3\,COOH$$

اسيتالدهيد — حمض ايثانويك

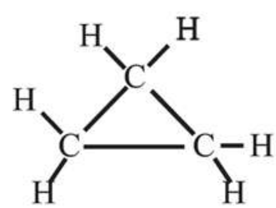
ويمكن كذلك الحصول على الإثانون (الكحول الإثيلى) بإختزال الإيثانال [الاسيتالدهيد]

$$CH_3CHO \xrightarrow[\text{اختزال}]{2H} CH_3\,CH_2\,OH$$

ثانياً : الهيدروكربونات الحلقية

أ - الحلقية المشبعة - الالكانات الحلقية Cycloalkanes

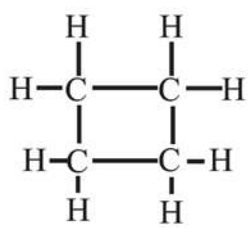
الهيدروكربونات التى تحتوى جزيئاتها على ثلاثة ذرات كربون فأكثر يمكن أن توجد فى شكل حلقى. الصيغة العامة للالكانات الحلقية هى C_nH_{2n} وهى نفس الصيغة الجزيئية للالكينات الأليفاتية لذا يجب أن نفرق بينهما عند كتابة صيغتهما الجزيئية . ولا تختلف تسمية الالكانات الحلقية عن مثيلاتها غير الحلقية سوى وضع (سيكلو) فى المقدمة أو (حلقى) فى النهاية لتدل على التركيب الحلقى .



C_3H_6

بروبان حلقي

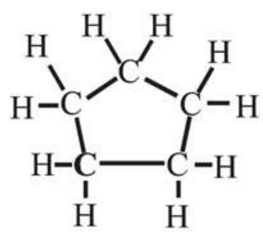
سيكلو بروبان



C_4H_8

بيوتان حلقي

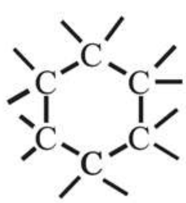
سيكلو بيوتان



C_5H_{10}

بنتان حلقي

سيكلو بنتان



C_6H_{12}

هكسان حلقي

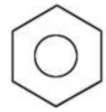
سيكلو هكسان

ويلاحظ أن الزوايا بين الروابط فى البروبان الحلقى °٦٠ بينما تساوى °٩٠ فى البيوتان الحلقى وهى تقل عن الزوايا °١٠٩ الموجودة فى الالكانات غير الحلقية . وتؤدى هذه الزوايا الصغيرة إلى تداخل ضعيف بين الأوربيتالات الذرية وبالتالى يكون الارتباط بين ذرات الكربون ضعيفاً فى هذه المركبات لذا نجد أنها نشيطة للغاية - فالبروبان الحلقى مثلاً يكون مع الهواء خليطاً شديد الاحتراق - بينما البروبان المستقيم السلسلة أقل نشاطاً بكثير أما السيكلو بنتان والسيكلو هكسان فمستقران وثابتان لأن الزوايا بين الروابط تقترب من °١٠٩ وبالتالى يكون التداخل بين الأوربيتالات قوياً وتتكون روابط سيجما القوية .

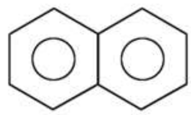
ب - الهيدروكربونات الحلقية غير المشبعة (المركبات الأروماتية العطرية) :

ميز الكيميائيون القدماء بين نوعين من المركبات العضوية - المركبات العضوية المشتقة من الأحماض الدهنية وبها نسبة عالية من الهيدروجين وسميت بالمركبات الاليفاتية (الدهنية) ويعتبر الميثان أول أفرادها أما المركبات العضوية الأخرى المشتقة من بعض الراتنجات وبعض المنتجات الطبيعية ولها روائح عطرية مميزة وبها نسبة أقل من الهيدروجين فسميت بالمركبات الأروماتية (العطرية) ويعتبر البنزين العطرى أول أفرادها . وتوجد المركبات العطرية فى شكل حلقة بنزين واحدة أو حلقتين أو أكثر بمشتقاتهم العديدة .

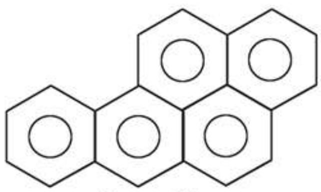
تدريب: اكتب الصيغ الجزيئية لهذه المركبات؟



بنزين عطرى



نفثالين

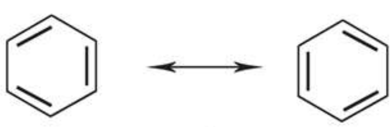


بنزوبيرين
مادة توجد فى دخان السجائر
وهى مسببة للسرطان
(للإيضاح فقط)

ملحوظة : وقود السيارات هو الجازولين الذى يختلف تركيبه تماماً عن البنزين العطرى .

الصيغة البنائية للبنزين :

استغرق التعرف على الصيغة البنائية للبنزين سنوات عديدة - نظراً لأنه يتفاعل بالإضافة وبالإحلال وطول الروابط بين ذرات الكربون وسط بين طول الرابطة الأحادية والمزدوجة - وغيرها من الخواص التى حيرت العلماء مدة طويلة إلى أن توصل العالم الألمانى كيكولى Kekule عام ١٩٣١ إلى الشكل السداسى الحلقى الذى تتبادل فيه الروابط المزدوجة والأحادية .



ويمكن الاكتفاء بالشكل :



بنزين

حيث تدل الحلقة داخل الشكل على عدم تمركز الالكترونات الستة عند ذرات كربون معينة.

تحضير البنزين فى الصناعة :

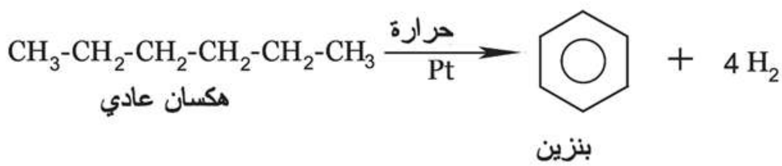
١ - من قطران الفحم :

عند إجراء التقطير الاتلافى للفحم الحجرى (تسخينه بمعزل عن الهواء) - يتحلل إلى غازات وسوائل أهمها مادة سوداء ثقيلة تسمى قطران الفحم - ويتبقى فحم الكوك. وعند إجراء عملية التقطير التجزيئى لقطران الفحم نحصل على مركبات عضوية لها أهمية اقتصادية كبيرة. وما يهمنا هو البنزين الذى نحصل عليه عند درجة ٨٠- ٨٢°م .

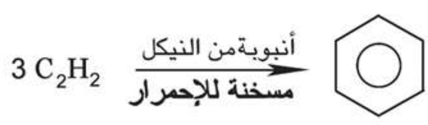
٢ - من المشتقات البترولية الأليفاتية :

نظراً للطلب الكبير على البنزين العطرى باعتبارها مادة أولية هامة فى الصناعات الكيميائية - أمكن الحصول عليه من المشتقات البترولية الاليفاتية بإحدى طريقتين :

أ - من الهكسان العادى : يمرر الهكسان العادى فى درجة حرارة مرتفعة على عامل حفز يحتوى على البلاتين - وتسمى هذه الطريقة إعادة التشكيل المحفزة Catalytic reforming

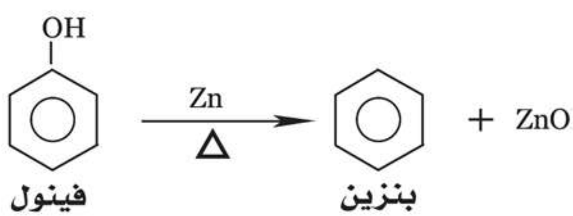


ب - بلمرة الايثاين : إمرار الايثاين فى أنبوبة من النيكل مسخنة لدرجة الإحمرار .



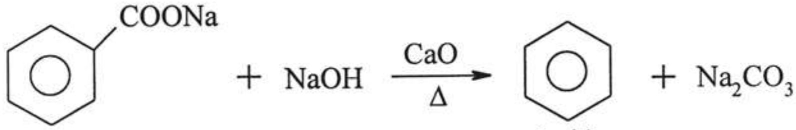
٣ - من الفينول :

وذلك بإمرار بخار الفينول على مسحوق الزنك الساخن الذى يختزل الفينول إلى البنزين.



تحضير البنزين فى المختبر :

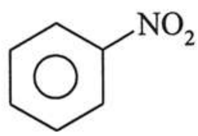
يحضر البنزين نقياً فى المختبر من التقطير الجاف لملح بنزوات الصوديوم مع الجير الصودى (على مبدأ تحضير الميثان) .



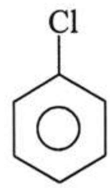
بنزوات صوديوم — بنزين

تسمية مشتقات البنزين :

١- يسمى مشتق البنزين أحادى الإحلال بذكر أسم الذرة أو المجموعة الداخلة مصحوباً بكلمة بنزين وتهاجم الذرة أو المجموعة الداخلة أى ذرة من الذرات الستة المتكافئة فى الحلقة .



نيترو بنزين

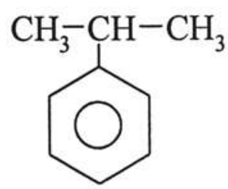


كلورو بنزين

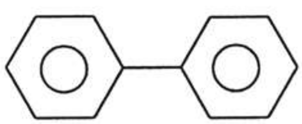
شق أو مجموعة الآريل : Aryl radical (Ar-)

هو الشق الناتج من نزع ذرة هيدروجين من المركب الأروماتى ويرمز له بالرمز (-Ar) فعند نزع ذرة هيدروجين مثلاً من جزىء البنزين يسمى شق الآريل الناتج شق الفينيل . (C_6H_5-)Phenyl

تدريب : تسمية بعض المركبات الأروماتية:



٢- فينيل بروبان

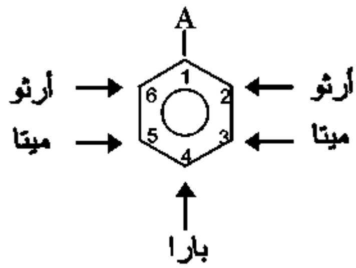


$C_6H_5-C_6H_5$

ثنائي الفينيل

ما الفرق بين ثنائى الفينيل والنفثالين؟ أكتب الصيغة الجزيئية لكل منهما؟

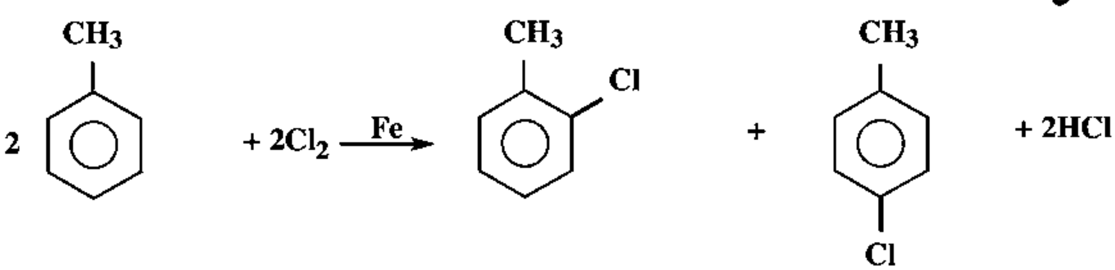
٢ - إذا كان البنزين ثنائى الإحلال فيوجد فى ثلاثة متشابهات هى أرثو Ortho ويرمز لها (o-) وميتا Meta ويرمز لها (m-) وبارا Para ويرمز لها (p-).



أرثو	٢ أو ٦
ميتا	٣ أو ٥
بارا	٤

ويعتمد نوع الناتج على طبيعة المجموعة البديلة الموجودة أصلاً (A) وقد وجد أن هناك مجموعات توجه للموقعين أرثو وبارا ومجموعات أخرى توجه للموقع ميتا . ومن المجموعات التى توجه إلى الأرثو والبارا مجموعة الألكيل ، مجموعة الهيدروكسيل ، مجموعة الأمينو وذرة الهالوجين .

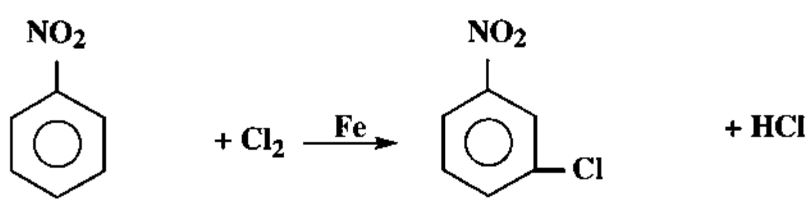
مثال :



طولوين　　　أرثو-كلوروطولوين　　　بارا-كلوروطولوين

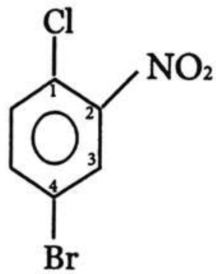
ومن المجموعات التى توجه للموقع ميتا مجموعة الألدهيد ، مجموعة الكيتون ، مجموعة الكربوكسيل ومجموعة النيترو.

مثال :



نيتروبنزين　　　ميتا-كلورونيتروبنزين

٣ - إذا كان البنزين ثلاثى الإحلال فلا يمكن استخدام التعبيرات أرثو وميتا وبارا - بل ترقم ذرات الكربون فى الحلقة ونحدد رقم ذرة الكربون المرتبطة بكل مجموعة - ثم ترتب التسمية حسب الحروف الأبجدية باللغة اللاتينية فمثلاً يأخذ البروم رقماً قبل الكلور، والكلور قبل النيترو.



٤ - برومو - ١ - كلورو - ٢ - نيترو بنزين

ويلاحظ أن تسمية الأيوباك تأخذ بالتسمية عن طريق الأرقام فقط.

الخواص الفيزيائية للبنزين :

البنزين سائل شفاف لا يمتزج بالماء له رائحة مميزة يغلى عند ٨٠°م - ويشتعل مصحوباً بدخان أسود مما يعنى أنه يحتوى على نسبة كبيرة من الكربون .

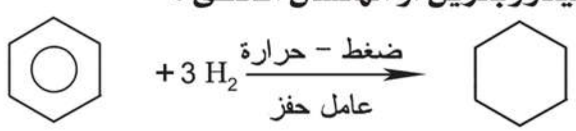
الخواص الكيميائية :

يتفاعل البنزين بنوعين من التفاعلات هما الإضافة والإحلال .

أ - تفاعلات الإضافة :

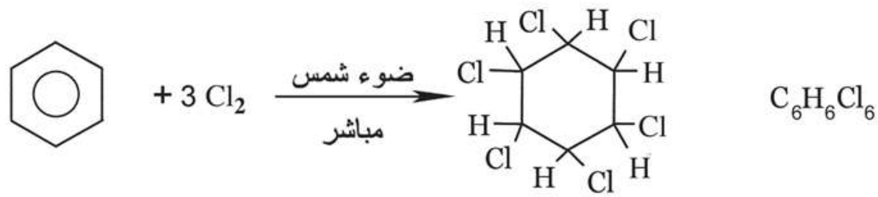
بالرغم من إحتواء جزئ البنزين على روابط مزدوجة إلا أن تفاعلات الإضافة فى البنزين صعبة ولا تحدث إلا تحت ظروف خاصة .

١ - إضافة الهيدروجين : يتفاعل البنزين مع الهيدروجين بالضغط والحرارة وفى وجود عامل حفاز لينتج سداسى هيدروبنزين أو الهكسان الحلقى .



C_6H_6 بنزين — C_6H_{12} هكسان حلقي

٢ - الهلجنة : يتفاعل البنزين مع الكلور أو البروم فى ضوء الشمس ويتكون سداسى هالو الهكسان الحلقى . فمع الكلور يتكون المبيد الحشرى المعروف بالجامكسان .

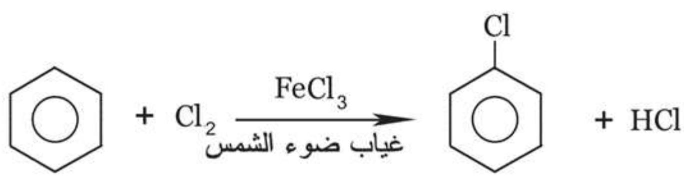


سداسى كلورو هكسان حلقى
(الجامكسان)

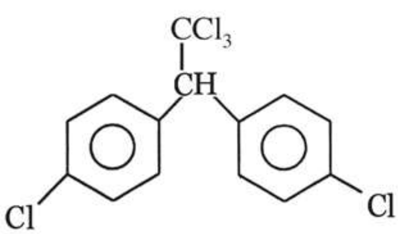
ب- تفاعلات الاحلال:

تعتبر تفاعلات الإحلال هى التفاعلات المهمة للبنزين لأنها تمكننا من الحصول على مركبات لها أهمية اقتصادية كبيرة-ويتم فى هذه التفاعلات استبدال ذرة هيدروجين أوأكثر بذرات أو مجموعات أخرى.

١-الهلجنة:



كلوروبنزين



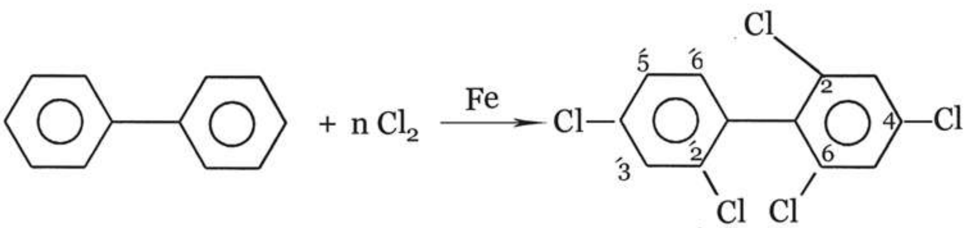
د.د.ت
ثنائى كلوروثنائى فينيل
ثلاثى كلورو ايثان
(للإيضاح فقط)

يمكن استبدال ذرة أو أكثر من ذرات هيدروجين حلقة البنزين بذرات هالوجين فى وجود عامل حفز مناسب - فيتفاعل البنزين مع الكلور فى غياب ضوء الشمس وفى وجود كلوريد الحديد (III) كعامل حفز معطيا الكلوروبنزين.

★ تنتج هاليدات الأريل بكميات كبيرة لاستخدامها كمبيدات حشرية ولعل أكثرها استخداماً هو مبيد د.د.ت (D.D.T) المعروف وهو مركب ثنائى كلورو ثنائى فينيل ثلاثى كلوروإيثان وترجع سميه الـ د.د.ت إلى أن الجزء $>CH-CCl_3$ من الجزىء يذوب فى النسيج الدهنى للحشرة فيقتلها .

وقد استخدم د . د . ت منذ تصنيعه فى ١٩٣٩ قبل الحرب العالمية الثانية استخداماً كبيراً لسميته الشديدة على جميع أنواع الحشرات التى تصيب النبات والحيوان وحتى الحشرات التى تصيب الجنود أثناء الحرب - وهو مركب ثابت مما يضمن استمرار فاعليته لمدة طويلة دون الحاجة لتكرار رشه ومع ذلك وصم بأنه **أقبح مركب حضر فى تاريخ الكيمياء** وذلك للمشاكل البيئية التى ظهرت نتيجة استخدامه - فبقاءه فى البيئة دون تحلل قتل الحشرات النافعة مثل النحل وتسرب مع مياه الأمطار ومياه الصرف إلى الأنهار والبحيرات وقتل الأسماك والكائنات البحرية أى تسرب إلى السلسلة الغذائية حتى وصل للإنسان لذا حرم استخدامه فى كثير من البلاد المتقدمة لكنه مازال يستخدم فى بلاد أخرى .

ومن المشتقات الهالوجينية للمركبات الأروماتية أيضاً مركبات بولى كلورو ثنائى الفينيل Polychlorinated biphenyl (PCB) والتى تحضر من تفاعل الكلور مع مركب ثنائى الفينيل حيث يحل الكلور محل عدد من ذرات الهيدروجين وينتج أكثر من ٢٠٠ مركب مختلف تبين المعادلة واحداً منها .



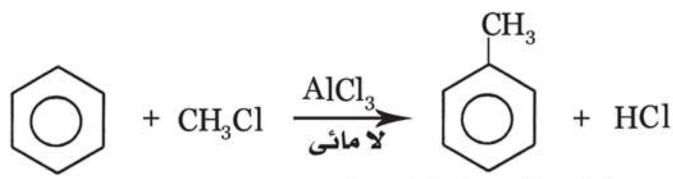
٢ ، ٤ ، ٦ ، ٢َ ، ٤َ
خماسى كلورو ثنائى الفينيل
(للإيضاح فقط)

وتتميز مركبات عديد كلورو ثنائى الفينيل بثباتها الشديد حتى ٨٠٠°م وخمولها الكيميائى مما جعلها واسعة الاستخدام فى كثير من الصناعات كمواد عازلة للحريق - ومواد لاصقة - وتدخل فى الدهانات والبلاستيك والأحبار والمبيدات الحشرية إلا أنه تبين خطورة هذه المركبات على صحة الإنسان حيث ظهر تأثيرها فى تورم المفاصل واختلال وظائف الكبد وآلام العيون والسمع وتشوه المواليد - لذا حرم استخدام هذه المواد فى الولايات المتحدة عام ١٩٧٩ .

٢ - الألكلة : Alkylation

تفاعل فريدل - كرافت Friedel - Craft

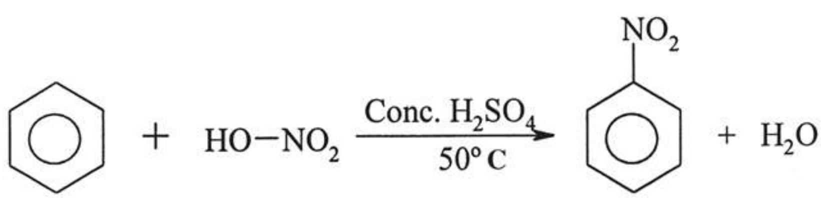
يتفاعل البنزين مع هاليدات الألكيل (RX) فتحل مجموعة الالكيل محل ذرة هيدروجين فى حلقة البنزين ويتكون الكيل بنزين - ويتم هذا التفاعل فى وجود مادة حفازة مثل كلوريد الألومنيوم اللامائى .



ميثيل بنزين (طولوين)

٣- النيترة :

يتفاعل البنزين مع حمض النيتريك فى وجود حمض الكبريتيك المركز - فتحل مجموعة النيترو ($-NO_2$) محل ذرة هيدروجين فى حلقة البنزين .

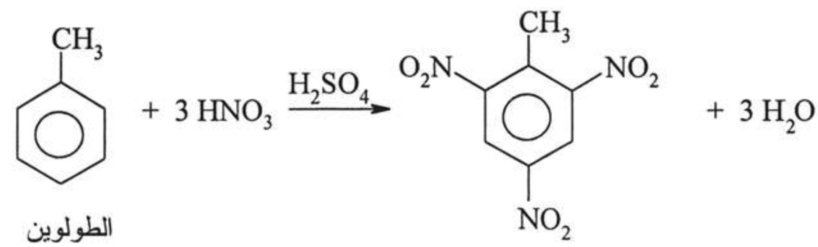


نيتروبنزين

ويلاحظ أن مركبات عديد النيترو العضوية مواد شديدة الإنفجار لأن جزيئاتها تحتوى على وقودها الذاتى وهو الكربون أما الأكسجين فهو المادة المؤكسدة - مثل هذه المركبات تحترق بسرعة وتنتج كمية كبيرة من الحرارة والغازات فيحدث الانفجار ويعلل ذلك بضعف الرابطة N-O لتكون الرابطتين القويتين C - O فى ثانى أكسيد الكربون والرابطة N-N فى جزئ النيتروجين .

الرابطة	طاقة الربط k cal/mole
N - O	150
C - O	256
N - N	225

ومن مركبات النيترو العضوية المتفجرة التى أنتج منها ملايين الأطنان خلال الحرب العالمية الثانية ومازال إنتاجها مستمراً مادة T.N.T وهى ثلاثى نيترو الطولوين Trinitrotoluene ويحضر بتفاعل خليط النيترة (حمض النيتريك والكبريتيك المركزين بنسبة ١:١) مع الطولوين .

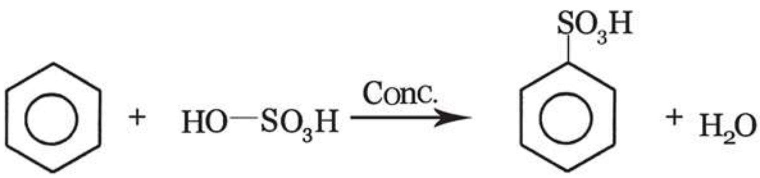


الطولوين
(ميثيل بنزين)

٢ ، ٤ ، ٦ ثلاثي نيتروالطولوين
T.N.T

٤- السلفنة : Sulphonation

هى إدخال مجموعة حمض السلفونيك $(-SO_3H)$ محل ذرة هيدروجين فى حلقة البنزين - ويتم ذلك بتفاعل البنزين العطرى مع حمض الكبريتيك المركز فيتكون حمض بنزين السلفونيك.



حمض بنزين السلفونيك

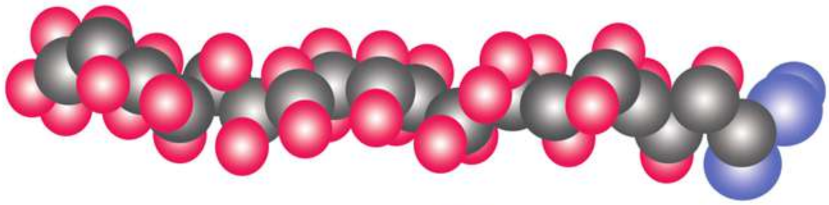
* تقوم صناعة المنظفات الصناعية أساساً على مركبات حمض السلفونيك الأروماتية بعد معالجتها بالصودا الكاوية لنحصل على الملح الصوديومى القابل للذوبان فى الماء .



ألكيل حمض بنزين السلفونيك

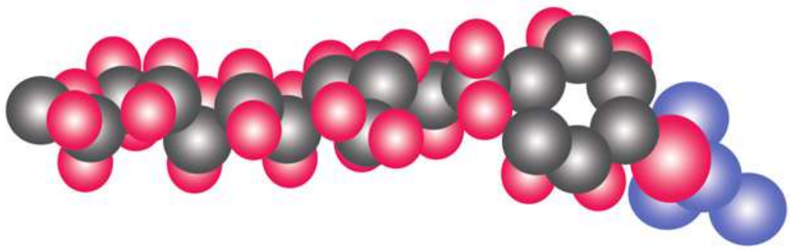
الملح الصوديومى لألكيل حمض بنزين السلفونيك (المنظف)

ويتضح أن جزيء المنظف يتكون من جزأين (الذيل) وهو عبارة عن السلسلة الكربونية الطويلة وهى كارهة للماء hydrophobic والجزء الآخر هو الرأس وهو مجموعة متأينة وهى محبة للماء hydrophilic

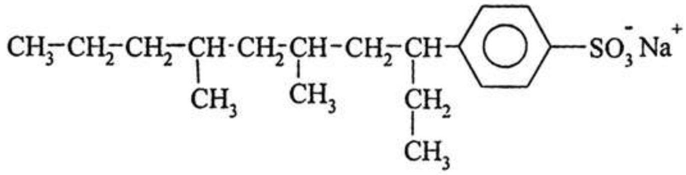


القذر





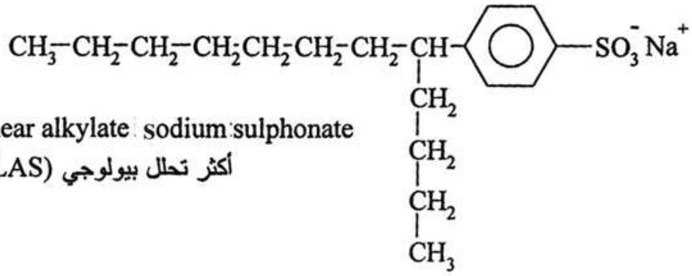
المنظف



الكيل بنزين سلفونات الصوديوم (المنظف)

Sodialkyl benzene Sodium sulphonate (ABS) (للإيضاح فقط)

لا يتحلل بيولوجيا بسهولة



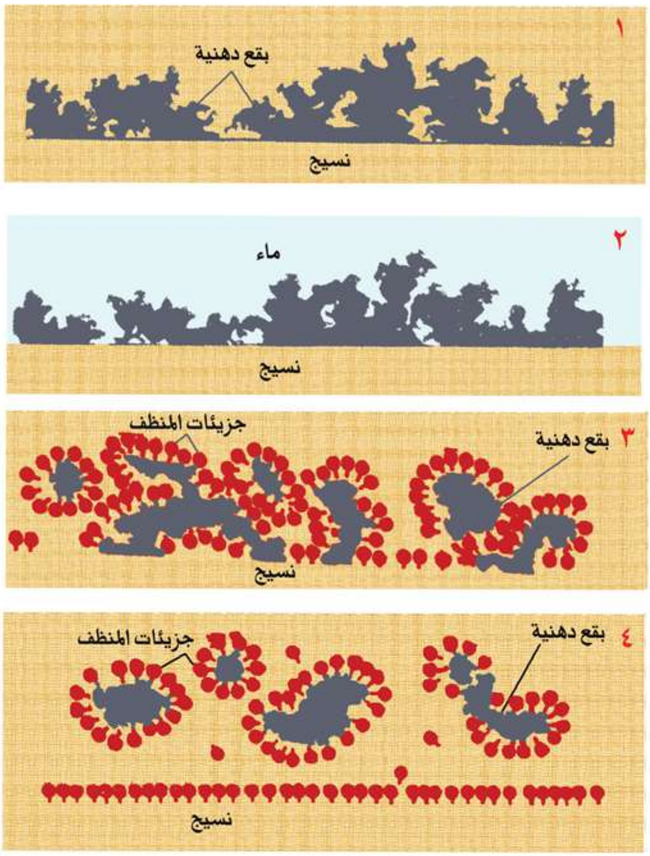
Sodi linear alkylate sodium sulphonate

(LAS) أكثر تحلل بيولوجي

(للإيضاح فقط)

كيفية عمل المنظفات :

توضيح كيفية إزالة البقع والأقذار بواسطة المنظفات .



١ - نرى هنا مساحات كبيرة من الأقذار تلتصق بالنسيج (أو الجلد ، أو بأى سطح آخر).

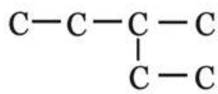
٢ - الماء النقى لا يزيل الأقذار ، لأن الشحم المشبع بالأقذار لا يذوب فى الماء .

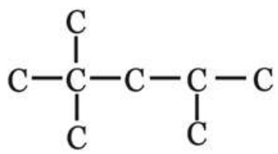
٣- عندما يذوب المنظف فى الماء ، فإن جزيئاته ترتب نفسها ، بحيث أن الذيل الكاره للماء من كل جزىء يتجه ناحية القاذورات وبالنسيج ويلتصق بها ، أما الرأس «الشره للماء» فإنه يتجه ناحية الماء ، وتكون النتيجة أن يلتف الجزىء حول القاذورات ويحيط بها .

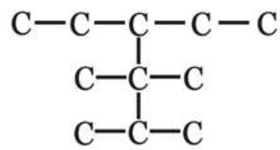
٤ - تتغطى القاذورات والنسيج تماماً بجزيئات المنظف . وعند أى احتكاك ميكانيكى تبدأ عملية التنظيف . وكما هو معروف أن الشحنات المتشابهة تتنافر ، فإن النسيج والقاذورات تتنافر كل مع الآخر ، لأن رؤوس الجزيئات التى تغطيها ، والتى يواجه بعضها الآخر ، تحمل نفس النوع من الشحنة .

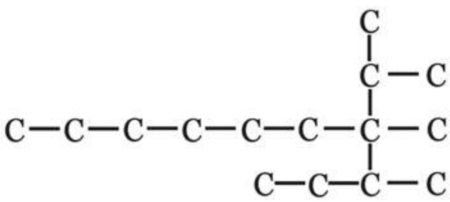
تقويم الهيدروكربونات

١ - حدد أطول سلسلة فى كل من الصيغ الهيكلية التالية للألكانات وسمها حسب نظام الأيوباك:

أ-


ب-


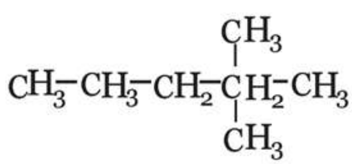
جـ-


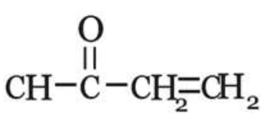
د-


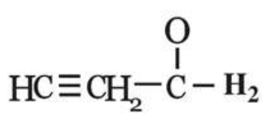
٢ - أى الصيغ الآتية تمثل الكانات أو الكينات أو الكاينات أو الكانات حلقية :

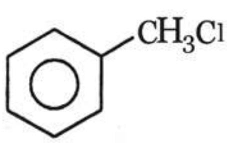
$C_{40}H_{82} - C_4H_{10} - C_6H_{12} - C_5H_{12} - C_3H_8$

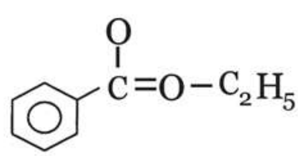
٣ - أكتب الصيغ البنائية التالية بطريقة صحيحة :

أ-


ب-


جـ-


د-


هـ-


٤ - أكتب الصيغ البنائية للمركبات الآتية :

١ - ٣ - ميثيل - ١ - بنتين .

٢ - ٤ - بروبيل - ٢ - هبتين .

٣ - ٤ - ميثيل - ١ - هكسين

٤ - ١ - كلورو ٢ - فينيل ايثان .

٥ - ٤ - كلورو - ٤ - ميثيل - ٢ - بنتين .

٥ - أكتب الصيغة البنائية للهيدروكربونات الآتية :

١ - هيدروكربون غير حلقى به ست ذرات كربون وأثنان من الروابط المزدوجة .

٢ - هيدروكربون غير حلقى به ست ذرات كربون وثلاث روابط ثلاثية .

٣ - هيدروكربون غير حلقى به خمس ذرات كربون ورابطة مزدوجة واحدة .

٤ - هيدروكربون حلقى به خمس ذرات كربون وكل الروابط فيه أحادية .

٦ - أكتب الصيغ البنائية لثلاثة عشر ألكين ممكن وسمها حسب نظام الأيوباك للمركب C_6H_{12} ثلاثة منها هكسين - ستة منها ميثيل بنتين - ثلاثة منها ثنائى ميثيل بيوتين وواحدة إيثيل بيوتين .

٧ - أى التفاعلات الآتية يعتبر تفاعل إضافة :

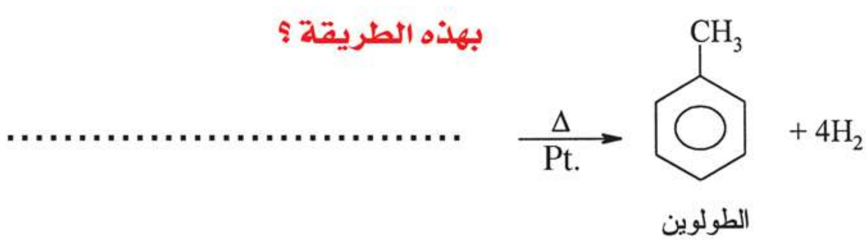
1. $C_4H_8 + Cl_2 \longrightarrow C_4H_8Cl_2$

2. $C_7H_{16} \longrightarrow C_7H_8 + 4H_2$

3. $C_6H_6 + C_2H_5Cl \longrightarrow C_8H_{10} + HCl$

4. $C_3H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_3H_6Cl_2$

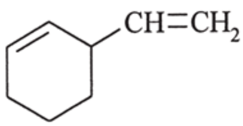
٨ - يمكن تحضير البنزين من الهكسان العادى بإمراره على عامل حفز فى درجة حرارة مرتفعة بطريقة تسمى إعادة التشكيل . ماهو الألكان الذى يمكن استخدامه لتحضير الطولوين بهذه الطريقة ؟



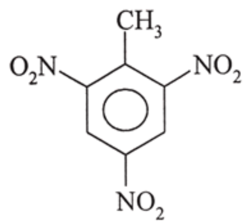
٩ - ما عدد مولات الهيدروجين اللازمة للتفاعل مع واحد مول مما يأتى للحصول على مركبات مشبعة :

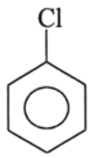
1. $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$

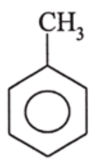
2. 

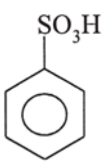
3. 

١٠ - ما المواد اللازمة لتحضير كل مما يأتى :

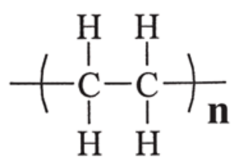
أ - 

ب - 

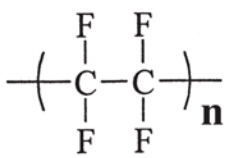
جـ - 

د - 

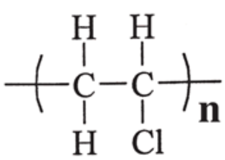
١١ - أرسم الصيغة البنائية للمونومرات اللازمة لتحضير البوليمرات الآتية :



-



-

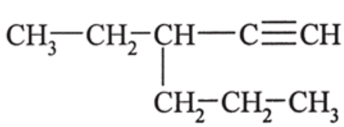


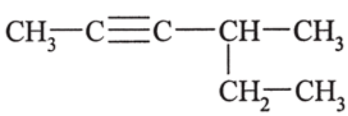
١٢ - أرسم الثلاثة وحدات المتكررة الأولى لبوليمرات الإضافة للمونومرات الآتية :

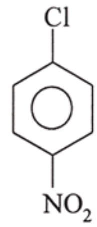
الايثين - ٢,١ ثنائى كلوروايثين - ٢ مثيل - ١- بروبين

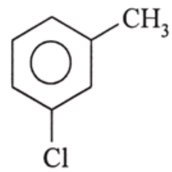
١٣ - اكتب أسماء المركبات الآتية بنظام الأيوباك :

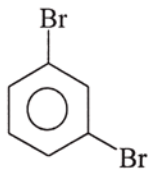
١- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$

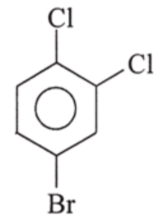
٢- 

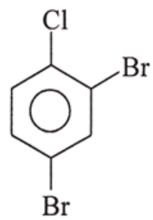
٣- 

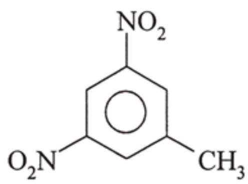
٤ -


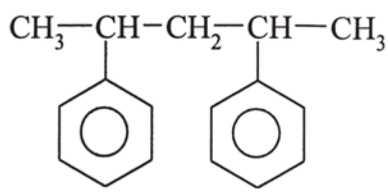
٥ -


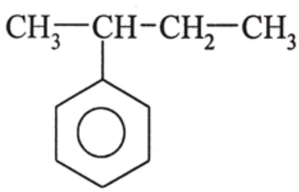
٦ -


٧-


٨-


٩-


١٠-


١١-


١٤ - علل :

أ - وفرة المركبات العضوية .

ب - الصيغة البنائية أفضل من الصيغة الجزيئية .

ج - الألكانات مركبات مشبعة بينما الألكينات غير مشبعة .

١٥ - أشرح الخطوات التى تجريها للكشف عن عنصرى الهيدروجين والكربون فى مركب عضوى مع كتابة معادلات التفاعل رمزية ومتزنة؟

١٦ - كيف يحضر غاز الميثان فى المعمل . أرسم الجهاز المستخدم وأكتب معادلة التفاعل .

١٧ - وضح كيف يحضر غاز الايثين فى المعمل مع رسم الجهاز المستخدم وكتابة معادلة التفاعل.

١٨ - أشرح تأثير غاز الإيثين على :

١ - ماء البروم　　　　٢ - محلول برمنجنات البوتاسيوم

١٩ - كيف تحصل على الإيثانال (الاسيتالدهيد) من الإيثاين .

٢٠ - أشرح تفاعل الايثين مع كل من المركبات الآتية :

الهيدروجين - البروم المذاب فى رابع كلوريد الكربون - هاليد الهيدروجين

٢١- كيف يحضر البنزين من بنزوات الصوديوم ؟ أكتب معادلة التفاعل .

٢٢ - صف مايحدث فى كل من الحالات الآتية موضحاً الظروف اللازم توافرها لإتمام التفاعل.

أ - هدرجة البنزين فى وجود عامل حفاز

ب - سلفنة البنزين .

ج - الحصول على الطولوين من البنزين .

٢٣ - أكتب معادلات رمزية تمثل التفاعلات الآتية :

١ - تفاعل إضافة
٢ - تفاعل بلمرة بالإضافة
٣ - تفاعل نزع
٤ - تفاعل هيدرة حفزية
٥ - تفاعل تكسير حفزى حرارى
٦ - تفاعل أكسدة
٧ - تفاعل إحلال
٨ - تفاعل فريدل - كرافت
٩ - تفاعل باير
١٠ - تفاعل سلفنة
١١ -تفاعل نيترة
١٢ - تفاعل هلجنة
١٣ - تفاعل هدرجة
١٤ - تفاعل نزع للماء

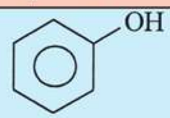
مشتقات الهيدروكربونات

مقدمــة :

اعتمد تصنيف المركبات العضوية فى الماضى على خواصها الفيزيائية مثل الرائحة والطعم وبعض خواصها الكيميائية ومع تقدم طرق التحليل الكيميائى وجد أن الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات تعزى إلى وجود مجموعات معينة تسمى المجموعات الوظيفية .

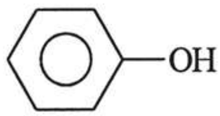
المجموعات الوظيفية أو الفعالة :

هى عبارة عن مجموعة من الذرات مرتبطة بشكل معين وتكون ركنا من جزئ المركب ولكن فاعليتها (وظيفتها) تتغلب على خواص الجزىء بأكمله . وقد صنفت المركبات العضوية إلى مجموعات يختص بكل منها مجموعة وظيفية معينة ويبين الجدول التالى أقسام المركبات العضوية والمجموعة الوظيفية المميزة لكل قسم .

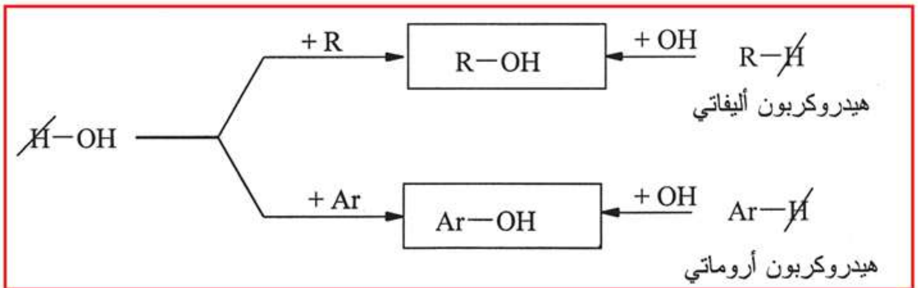
القسم	الصيغة العامة	المجموعة الوظيفية	مثال
الكحولات	$R-OH$	الهيدروكسيل $-OH$	CH_3OH كحول مثيلي
الفينولات	$Ar-OH$	الهيدروكسيل $-OH$	 الفينول
الاثيرات	$R-O-R$	الاثيرية $-O-$	CH_3-O-CH_3 اثير ثنائي الميثيل
الالدهيدات	$R-CHO$	الفورميل $-\overset{H}{\overset{\vert}{C}}=O$	CH_3-CHO اسيتالدهيد
الكيتونات	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-R$	الكربونيل $-\underset{\vert}{C}=O$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_3$ أسيتون
الأحماض الكربوكسيلية	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$	الكربوكسيل $-COOH$	CH_3COOH حمض الاستيك
الاسترات	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OR$	الأستر $-COOR$	$CH_3COOC_2H_5$ استر اسيتات الأيثيل
الأمينات	$R-NH_2$	الأمين $-NH_2$ (أمينو)	$C_2H_5NH_2$ ايثيل أمين

الكحولات والفينولات

الكحولات والفينولات مركبات عضوية تحتوى جزيئاتها على مجموعة أو أكثر من مجموعات الهيدروكسيل - فإذا اتصلت مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة ألكيل (R) سمى المركب كحولاً ، أما إذا اتصلت بمجموعة آريل (Ar) سمى المركب فينولاً .

R—OH كحول	Ar—OH فينول
CH_3OH كحول مثيلي	 فينول

ويمكن اعتبار الكحولات والفينولات إما مشتقات من الماء باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة الكيل أو أريل - أو مشتقات هيدروكسيلية للهيدروكربونات الأليفاتية أو الأروماتية وذلك باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة هيدروكسيل أو أكثر .



١) الكحولات Alcohols

التسمية :

هناك طريقتان لتسمية الكحولات وهى :

أ - التسمية تبعاً لمجموعة الألكيل (التسمية الشائعة) :

وتسمى فيها الكحولات تبعاً لمجموعة الألكيل تسبقها كلمة كحول مثل كحول مثيلى CH_3OH وكحول ايثيلى . C_2H_5-OH

ب - التسمية تبعاً لنظام الأيوباك :

يشتق اسم الكحول من الألكان المناظر (المحتوى على نفس العدد من ذرات الكربون) ثم تضاف النهاية (ول) مثل CH_3OH ميثانول ، C_2H_5OH ايثانول . ويجب عند التسمية ترقيم السلسلة الكربونية من الطرف القريب لمجموعة الهيدروكسيل .

فمن البنتان يمكن اشتقاق ثلاثة إيزوميرات كحولية مختلفة هى:

١- بنتانول $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

٢- بنتانول $CH_3-CH_2-CH_2-CH-CH_3$
OH

٣- بنتانول $CH_3-CH_2-CH-CH_2-CH_3$
OH

ملحوظة : فى التسميات الشائعة اصطلح على أن يطلق اسم أيزو على شق الألكيل إذا كانت ذرة كربون مجموعة الهيدروكسيل متصلة بذرتى كربون.

$CH_3-CH-OH$
CH_3
كحول ايزو بروبيلي
أو ٢-بروبانول

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$
كحول بروبيلي عادي
أو ١-بروبانول

تدريب :

١- اكتب الاسم الشائع والاسم بنظام الأيوباك للكحولات الآتية:

$CH_3-CH_2-CH-CH_3$
OH

$CH_3-CH-CH_3$
OH

٢- اكتب الصيغة البنائية للكحولات الآتية:

كحول أيزو - بنتيلى ، ٢،٢ - ثنائى ميثيل -١- بيوتانول

تصنيف الكحولات

يمكن تصنيف الكحولات بحسب عدد مجموعات الهيدروكسيل فى الجزىء إلى أربعة أنواع :

أحادية الهيدروكسيل

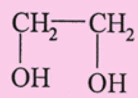
$CH_3 - OH$

الميثانول

ثنائية الهيدروكسيل

$C_2H_4(OH)_2$

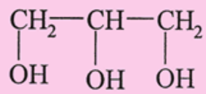
الايثيلين جليكول



ثلاثية الهيدروكسيل

$C_3H_5(OH)_3$

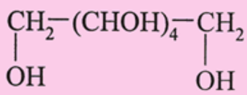
الجليسرول



عديدة الهيدروكسيل

$C_6H_8(OH)_6$

السوربيتول

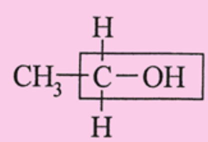


تصنيف الكحولات أحادية الهيدروكسيل إلى ثلاثة أنواع وذلك حسب نوع ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل وتسمى ذرة الكاربينول .

تصنيف الكحولات حسب ارتباط الكاربينول

كحولات أولية

تكون فيها مجموعة الكاربينول طرفية أو ترتبط بذرة كربون واحدة وذرتى هيدروجين.

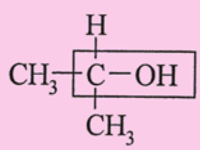


كحول إيثيلي

إيثانول

كحولات ثانوية

ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بذرتى كربون وذرة هيدروجين واحدة.



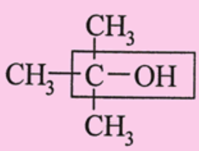
كحول بروبيلي ثانوي

(كحول ايزوبروبيلي)

٢-بروبانول

كحولات ثالثية

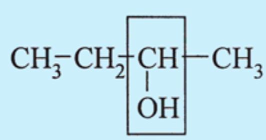
ترتبط فيها مجموعة الكاربينول بثلاث ذرات كربون.



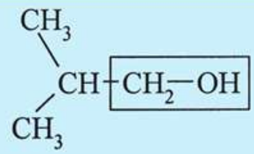
كحول بيوتيلي ثالثي

٢-ميثيل-٢-بروبانول

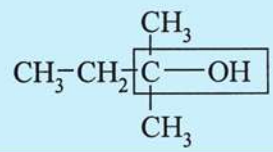
تدريب : إلى أى نوع من الكحولات تنتمى الكحولات الآتية :

١-  **كحول ثانوى أحادى الهيدروكسيل.**

٢- $C_2H_4(OH)_2$ **كحول ثنائى الهيدروكسيل.**

٣-  كحول أولى أحادى الهيدروكسيل.

٤- $C_6H_8(OH)_6$ كحول عديد الهيدروكسيل.

٥-  كحول ثالثى إحادى الهيدروكسيل.

الكحولات الأولية أحادية الهيدروكسيل

مثال : الكحول الايثيلى (الإيثانول)

C_2H_5OH

يعتبر الإيثانول أقدم المركبات العضوية التى حضرت صناعياً فقد حضره قدماء المصريين منذ أكثر من ثلاثة آلاف عام من تخمر المواد السكرية والنشوية .

طرق تحضير الإيثانول فى الصناعة :

١ - بالتخمر الكحولى :

ينتج حوالى ٢٠٪ من الإيثانول على مستوى العالم من عمليات التخمر الكحولى للمواد السكرية والنشوية خاصة فى البلدان التى تكثر فيها زراعات قصب السكر والبنجر والذرة وفى مصر يحضر الإيثانول من المولاس . وهو المحلول السكرى المتبقى بعدما يستخلص منه السكر (وذلك فى مصانع شركة السكر والتقطير المصرية - بالحوامدية) وتجرى عملية التخمر بإضافة الخميرة إلى المولاس (سكروز) فيتكون الإيثانول وثانى أكسيد الكربون تبعاً للخطوات التالية :

$$\underset{\text{سكروز}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{تحلل مائي}} \underset{\text{جلوكوز}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{فركتوز}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{جلوكوز}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow[\text{(انزيم الزيميز)}]{\text{خميرة}} \underset{\text{كحول ايثيلي}}{2\,C_2H_5OH} + 2\,CO_2$$

٢ - هيدرة الإيثين :

وهى الطريقة الشائعة لتحضير الإيثانول. وتجرى فى معظم البلدان النفطية - فعند تكسير المواد البترولية الكبيرة السلسلة ينتج غاز الإيثين - وبإجراء الهيدرة الحفزية باستخدام حمض الكبريتيك أو الفوسفوريك يتكون الإيثانول .

$$\boxed{\text{منتجات بترولية}} \xrightarrow{\text{تكسير}} CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow[110^\circ\text{م}]{H_2SO_4} C_2H_5OH$$

لذا يعتبر الإيثانول من البتروكيماويات (وهى الكيماويات التى تصنع من البترول)

ملحوظة : الإيثين هو الألكين الوحيد الذى يعطى كحول أولى بالهيدرة الحفزية - أما بقية الألكينات فتعطى كحولات ثانوية أو ثالثية (قاعدة ماركونيكوف) :

$$\underset{\text{بروبين}}{CH_3-CH=CH_2} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{٢-بروبانول (كحول ثانوي)}}{CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3}$$

$$\underset{\text{٢-ميثيل-٢-بيوتين}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_3} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{٢- مثيل-٢-بيوتانول (كحول ثالثي)}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3}$$

الكحول المحول (Converted alcohol) :

أو السبرتو الأحمر Red spirit

تفرض ضريبة إنتاج عالية على الإيثانول النقى الذى تركيزه ٩٦٪ للحد من تناوله فى المشروبات الكحولية لما لها من اضرار صحية واجتماعية جسيمة. ولكن نظراً للاستخدامات العديدة للايثانول كوقود وفى كثير من الصناعات الكيماوية وكمذيب عضوى يمكن استخدامه بثمن اقتصادى بعد أن تضاف إليه بعض المواد السامة مثل الميثانول (يسبب الجنون والعمى) والبيريدين (رائحته كريهة) وبعض الصبغات لتلوينه . وهذه الإضافات لايمكن فصلها عن الايثانول إلا بعمليات كيميائية معقدة . بجانب أن القانون يعاقب عليها .

الطريقة العامة لتحضير الكحولات :

بتسخين هاليدات الألكيل، التى يتكون شقها الألكيلى من الشق الألكيلى للكحول المطلوب مع المحاليل المائية للقلويات القوية ، فتحل مجموعة الهيدروكسيل محل شق الهاليد ويتكون الكحول المقابل.

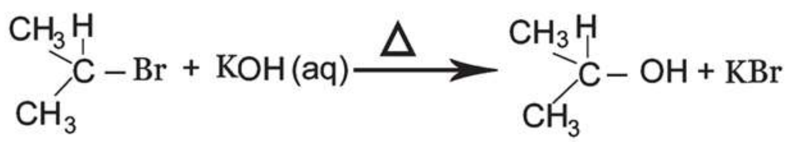
$$RX + KOH \longrightarrow R{-}OH + KX$$

حيث R = شق الألكيل ، X = شق الهاليد

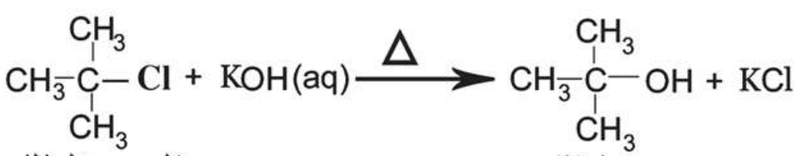
أمثلة :

$$CH_3\text{-}CH_2Br + KOH(aq) \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2OH + KBr$$

بروميد إيثيل — إيثانول (كحول أولى)



٢–برومو بروبان — ٢- بروبانول (كحول ثانوى)



كلوريد بيوتيل ثالثى — بيوتانول ثالثى

> **ملحوظة :** ترتب الهالوجينات حسب سهولة إنتزاعها من هاليد الألكيل كما يلى:
>
> **يود > بروم > كلور**
>
> **أى أن يوديدات الألكيل أسهلها فى التحلل.**

> **تدريب :**
>
> **ما هو هاليد الألكيل المناسب لتحضير الكحولات الآتية (اكتب معادلة التفاعل):**
>
> **(١) الميثانول. (٢) ٢-بيوتانول. (٣) ٢-ميثيل -٢- بنتانول.**

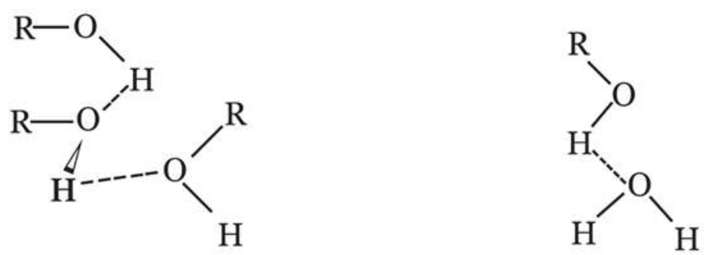
الخواص العامة للكحولات :

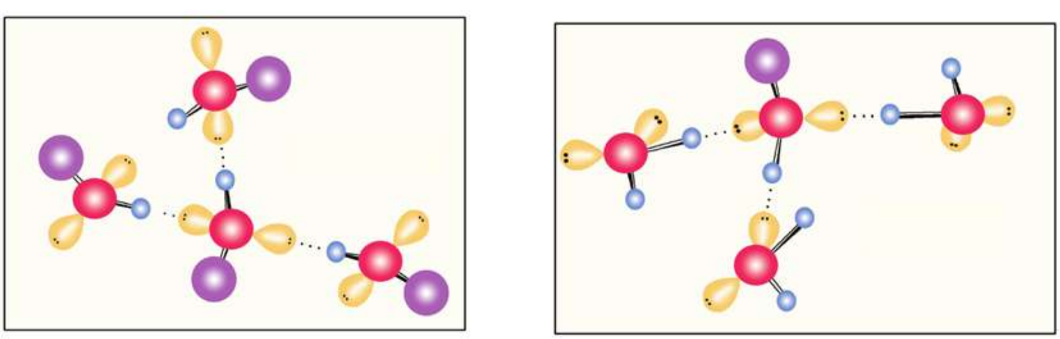
الخواص الفيزيائية :

الكحول	درجة الغليان
$C_2H_5(OH)$ إيثانول	٧٨°م
$C_2H_4(OH)_2$ إيثلين جليكول	١٩٧°م
$C_3H_5(OH)_3$ الجليسرول	٢٩٠°م

الكحولات مواد متعادلة عديمة اللون - المركبات الأولى منها سوائل خفيفة تمتزج بالماء امتزاجًا تامًا - أما المركبات المتوسطة فسوائل زيتية القوام - والمركبات العالية مواد صلبة ذات قوام شمعى .

وتختلف الكحولات (خاصة المركبات الأولى منها) عن الألكانات فى أن الكحولات تذوب فى الماء- وبارتفاع درجات غليانها ، ويعزى ذلك لوجود مجموعة الهيدروكسيل القطبية التى لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئات الكحول وبعضها مما يسبب ارتفاع درجات غليانها ، أو تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء مما يتسبب فى ذوبانها فى الماء . بزيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل فى جزئ الكحول يزداد ذوبانه فى الماء وترتفع درجة غليانه .





الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الكحول وجزيئات الماء

الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الكحول و بعضها.

الخواص الكيميائية :

يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية للكحولات إلى ما يلى :

١- تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل .

٢- تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل .

٣- تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول .

٤- تفاعلات تشمل الجزىء كله .

١- تفاعلات خاصة بذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل :

أ) حمضية الكحولات :

ذكرنا أن الكحولات متعادلة التأثير على عباد الشمس - ولكن من الممكن أن تظهر لها صفة حمضية ضعيفة وذلك من تفاعلها مع الفلزات النشطة مثل الصوديوم والبوتاسيوم التى تحل محل ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل.

$$2ROH + 2K \longrightarrow 2ROK + H_2$$

الكوكسيد البوتاسيوم

ويمكن تفسير هذه الحمضية الضعيفة للكحولات إلى أن زوج الإلكترونات الذى يربط ذرة الهيدروجين بذرة الأكسجين فى مجموعة الهيدروكسيل يزاح أكثر ناحية ذرة الأكسجين الأكثر سالبية كهربية وبالتالى يسهل كسر هذه الرابطة التساهمية القطبية ويحل الفلز محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل .

$$2\,C_2H_5OH + 2Na \longrightarrow 2\,C_2H_5ONa + H_2$$

ايثوكسيد الصوديوم — يشتعل بفرقعة

تدريب : أكتب معادلة تفاعل فلز الصوديوم مع الميثانول .

تدريب عملى : ضع قطعة صغيرة من الصوديوم (فى حجم الحمصة) فى أنبوبة اختبار تحتوى على ٥ مل من الإيثانول وسد الأنبوبة باصبع الإبهام - تشاهد فوراناً - وإذا قربت عود ثقاب مشتعل إلى فوهة الأنبوبة بحذر تحدث فرقعة مميزة مما يدل على تصاعد غاز الهيدروجين - وإذا بخر المحلول على حمام مائى بعد إنتهاء التفاعل تشاهد

ترسب مادة بيضاء صلبة هى ايثوكسيد الصوديوم الذى يمكن تحليله مائياً إلى الايثانول وهيدروكسيد الصوديوم.

$$C_2H_5ONa + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

ب) تكوين الأستر :

تتفاعل الكحولات مع الأحماض العضوية لتكوين الأسترات وفى هذا التفاعل تنفصل من جزىء الكحول ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل ومن جزىء الحمض تنفصل مجموعة هيدروكسيل .

وأمكن إثبات ذلك عندما عولج الكحول الإيثيلى المحتوى على نظير الأكسجين الثقيل (O^{18}) بحمض الإيثانويك الذى يحتوى على الأكسجين العادى (O^{16}) فوجد أن أكسجين الماء الناتج أكسجين عادى .

$$CH_3-CO\boxed{OH+H}\overset{*}{O}C_2H_5 \xrightarrow[Conc]{H_2SO_4} CH_3-CO\overset{*}{O}C_2H_5 + H_2O$$

حمض إيثانويك — إيثانول

وتفاعل تكوين الأستر تفاعل منعكس لذا يضاف حمض الكبريتيك المركز لمنع التفاعل العكسى وبذلك يستمر تكوين الأستر (وسندرس الاسترات بشئ من التفصيل لاحقًا) .

٢- تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل :

نظرا لاحتواء الكحولات على مجموعة الهيدروكسيل فأنها تتفاعل مع الأحماض الهالوجينية وحمض الكبريتيك المركز .

فيتفاعل الإيثانول مع حمض الهيدروكلوريك المركز الذى يضاف إليه كلوريد الخارصين كعامل حفز مكونا كلوريد الإيثيل .

$$C_2H_5OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_2H_5Cl + H_2O$$

تدريب : كيف تحول كلوريد الإيثيل إلى الإيثانول والعكس ؟

٣- تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول (C – OH) :

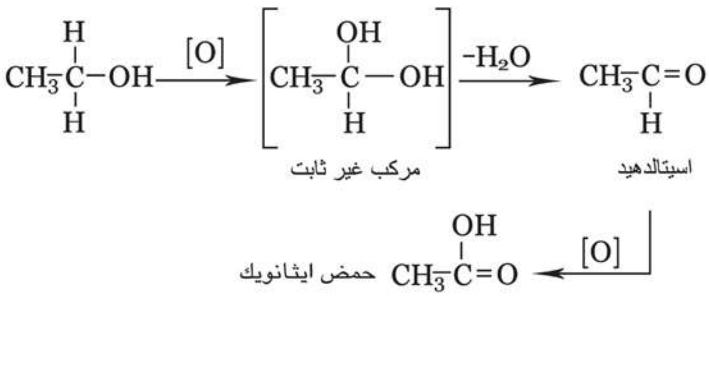
تتأكسد الكحولات بالعوامل المؤكسدة مثل ثانى كرومات البوتاسيوم أو برمنجانات البوتاسيوم المحمضتين بحمض الكبريتيك المركز وتختلف نواتج الأكسدة تبعا لنوع الكحول.

ويتركز فعل العامل المؤكسد على ذرات الهيدروجين المتصلة بمجموعة الكاربينول ويحولها إلى مجموعات هيدروكسيل - ولكن عندما تتصل مجموعتى هيدروكسيل بذرة كربون واحدة يكون المركب الناتج غير ثابت وسرعان ما يفقد جزئ ماء ويتحول إلى مركب ثابت .

أ - أكسدة الكحولات الأولية :

تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين لأن مجموعة الكاربينول تكون متصلة بذرتى هيدروجين فعندما تتأكسد ذرة الهيدروجين الأولى يتكون الألدهيد وعندما تتأكسد ذرة الهيدروجين الثانية أيضا يتكون الحمض - فالإيثانول يتأكسد أولا إلى الأسيتالدهيد ثم إلى حمض الإيثانويك .

تدريب عملى : ضع فى أنبوبة اختبار ٣ مل من الإيثانول ثم أضف إليها كمية مماثلة من محلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز - ثم سخنها فى حمام مائى لمدة عشر دقائق - تلاحظ تغير اللون من البرتقالى إلى الأخضر



وظهور رائحة الخل (حمض الإيثانويك). أما إذا استخدمت برمنجانات البوتاسيوم المحمضة كمادة مؤكسدة تلاحظ زوال لونها البنفسجى .

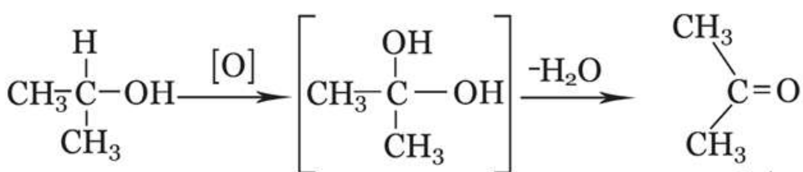
يستخدم هذا التفاعل للكشف عن تعاطى السائقين للكحولات - حيث يسمح لهم بنفخ بالون من خلال أنبوبة بها مادة السليكاجل مشبعة بثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض



الكبريتيك ثم تترك البالونة ليخرج منها زفير السائق - فإذا كان السائق مخموراً تغير لون ثانى كرومات البوتاسيوم داخل الأنبوبة من اللون البرتقالى إلى اللون الأخضر.

ب- أكسدة الكحولات الثانوية :

حيث أن مجموعة الكاربينول فى الكحولات الثانوية تتصل بذرة هيدروجين واحدة فتتم الأكسدة فى خطوة واحدة وذلك بنفس الطريقة السابقة ويتكون الكيتون فمثلا يتأكسد الأيزوبروبانول إلى الأسيتون (البروبانون) .



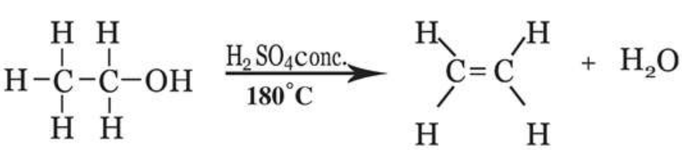
(كحول ايزوبروبيلى) (مركب غير ثابت) اسيتون

جـ - أكسدة الكحولات الثالثية :

حيث أن مجموعة الكاربينول لا تتصل بذرات هيدروجين لذا فهى لا تتأكسد تحت هذه الظروف.

٤- تفاعلات خاصة بجزئ الكحول كله :

تتفاعل الكحولات مع حمض الكبريتيك المركز ويتوقف ناتج التفاعل على درجة الحرارة فعندما تكون الحرارة ١٨٠ ْم ينتزع جزىء ماء من كل جزىء من الكحول .



ملحوظة :

إذا كانت الحرارة ١٤٠°م فإن حمض الكبريتيك المركز ينتزع جزىء ماء من كل جزيئين من الكحول .

$$\begin{matrix} C_2H_5OH \\ C_2H_5OH \end{matrix} \xrightarrow[140^{\circ}C]{H_2SO_4\ Conc.} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

اثير ثنائى الايثيل

الأهمية الاقتصادية للكحول الإيثيلى :

١- كمذيب للمركبات العضوية مثل الزيوت والدهون وفى الصناعات الكيميائية مثل صناعة الأدوية والطلاء والورنيش .

٢- يستخدم فى محاليل تعقيم الفم والأسنان عن طريق المضمضة كمادة مطهرة وذلك لقدرته على قتل الميكروبات .

٣- يستخدم الإيثانول فى صناعة الروائح العطرية والمشروبات الكحولية ويجب أن ننوه هنا إلى خطورة تناول المشروبات الكحولية لما لها من أضرار فتاكة على صحة الإنسان مثل تليف الكبد وسرطان المعدة والمرىء .

٤- يخلط مع الجازولين ويستخدم كوقود للسيارات فى بعض البلدان مثل البرازيل .

٥- يدخل فى تكوين الكحول المحول (٨٥٪ إيثانول + ٥٪ ميثانول + ١٪ إضافات + لون ورائحة والباقى ماء) الذى يستخدم كوقود منزلى وفى بعض الصناعات الكيميائية .

٦- تملأ به الترمومترات التى تقيس درجات الحرارة المنخفضة حتى -٥٠°م وذلك لانخفاض درجة تجمده (-١١٠,٥°م) .

الكحولات ثنائية الهيدروكسيل :

مثال : الإيثيلين جليكول

$$\begin{array}{cc} CH_2 - & CH_2 \\ | & | \\ OH & OH \end{array}$$

١- يستخدم فى مبردات السيارات فى المناطق الباردة كمادة مانعة للتجمد.

٢- نظرا للزوجته الشديدة يستخدم فى سوائل الفرامل الهيدروليكية وأحبار الأقلام الجافة وأحبار الطباعة .

٣- يحضر منه بوليمر بولى إيثيلين جليكول (PEG) الذى يدخل فى تحضير ألياف الداكرون وأفلام التصوير وأشرطة التسجيل .

الكحولات ثلاثية الهيدروكسيل :

مثال : الجليسرول

$$\begin{array}{ccc} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ OH & OH & OH \end{array}$$

١- يستخدم كمادة مرطبة للجلد فى مستحضرات التجميل والكريمات .

٢- يدخل فى صناعة النسيج لأنه يكسب الأقمشة المرونة والنعومة .

٣ - تجرى عليه عملية النيترة بواسطة خليط من حمضى الكبريتيك والنيتريك المركزين لتحضير مفرقعات النيتروجليسرين (ثلاثى نترات الجلسرين).

$$\begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{array} + 3\,HO - NO_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{Conc.} \begin{array}{l} CH_2 - O - NO_2 \\ | \\ CH - O - NO_2 \\ | \\ CH_2 - O - NO_2 \end{array} + 3\,H_2O$$

كما يستخدم النيتروجليسرين أيضاً لتوسيع الشرايين فى علاج الأزمات القلبية .

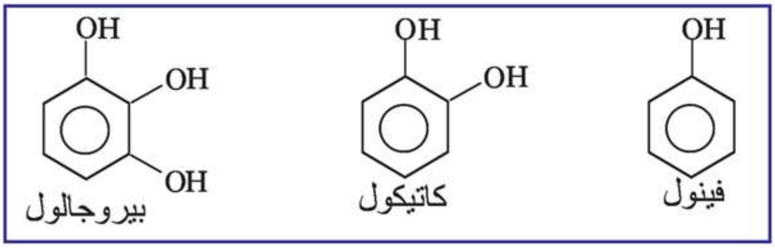
المركبات عديدة الهيدروكسيل :

تعتبر الكربوهيدرات مواد الدهيدية أو كيتونية عديدة الهيدروكسيل أى أنها تحتوى على أكثر من مجموعة هيدروكسيل بجانب مجموعة ألدهيد أو مجموعة كيتون مثال ذلك سكر الجلوكوز أو سكر الفركتوز $C_6H_{12}O_6$.

الصيغة البنائية للجلوكوز	الصيغة البنائية للفركتوز
CHO | $(CHOH)_4$ | CH_2OH	CH_2 - OH | C = O | $(CHOH)_3$ | CH_2 - OH

الفينولات Phenols

الفينولات مركبات هيدروكسيلية أروماتية تتصل فيها مجموعة هيدروكسيل أو أكثر مباشرة بذرات كربون حلقة البنزين .



وسنتناول بالدراسة الفينول كمثال لهذه المجموعة .

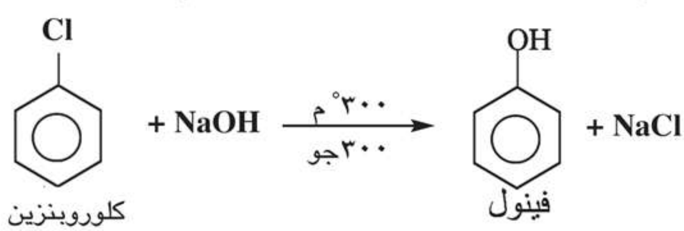
الفينول (حمض الكربوليك) C_6H_5-OH

الفينول مركب عضوى له أهمية صناعية كبيرة لاستخدامه كمادة أولية فى تحضير كثير من المنتجات مثل البوليمرات والأصباغ والمطهرات ومستحضرات السلسليك (كالأسبرين) وحمض البكريك .

طرق الحصول على الفينول :

١ - من التقطير التجزيئى لقطران الفحم .

٢ - من المركبات الهالوجينية الأروماتية بتحليلها مائياً وذلك بتسخينها مع هيدروكسيد الصوديوم فى درجة حرارة مرتفعة وضغط عال ٣٠٠ جو .



الخواص الفيزيائية:

الفينول مادة صلبة كاوية للجلد لها رائحة مميزة - ينصهر عند ٤٣°م - شحيح الذوبان فى الماء ويزداد ذوبانه فى الماء برفع درجة الحرارة حتى يمتزج به تماماً عند ٦٥°م .

الخواص الكيميائية :

١ - حامضية الفينول :

من المعروف أن الخاصية الحامضية ترجع إلى وجود أيون الهيدروجين الموجب ، ويتبين من الجدول التالى أن كلاً من الكحول والفينول يتفاعل مع الفلزات القوية مثل الصوديوم ويخرج الهيدروجين ، ويرجع ذلك إلى قطبية الرابطة (O-H) وتزداد هذه الخاصية فى الفينولات والدليل على ذلك أنها تتفاعل مع القلويات مثل الصودا الكاوية لأن حلقة البنزين فى الفينولات تزيد من طول الرابطة بين H-O وتضعفها فيسهل إنفصال أيون الهيدروجين لذا يسمى الفينول حمض الكربوليك .

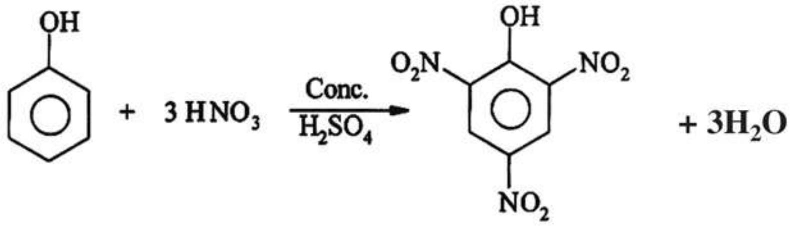
	الكحول R—OH	الفينول —OH
مع الصوديوم	$RONa + H_2$	—$ONa + H_2$
مع هيدروكسيد الصوديوم	لا يتفاعل	—$ONa + H_2O$

كما تؤثر حلقة البنزين على الرابطة بين ذرة كربون حلقة البنزين فى الفينول وذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل فتقصر هذه الرابطة وتزداد قوة . لذا لا يمكن نزع مجموعة الهيدروكسيل من الفينولات بتفاعلها مع الأحماض وذلك عكس الكحولات .

	الكحول R—OH	—OH الفينول
HCl	$RCl + H_2O$	لا يحدث تفاعل لقوة الرابطة بين الأكسجين وحلقة البنزين

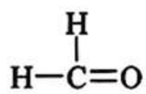
٢ - نيترة الفينول :

يتفاعل الفينول مع حمض النيتريك المركز فى وجود حمض الكبريتيك المركز مكوناً ٢، ٤، ٦ ثلاثى نيترو الفينول ويسمى تجارياً بحمض البكريك وهو مادة متفجرة - كما يستخدم كمادة مطهرة لعلاج الحروق وهو يصبغ الجلد باللون الأصفر ولا تسهل إزالته ويبقى عدة أيام إلى أن تتآكل طبقة الجلد .



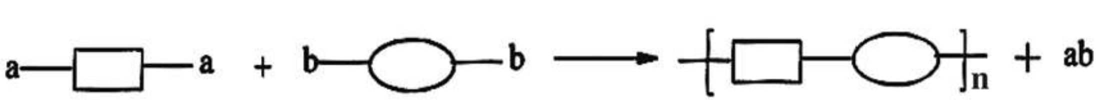
٢ ، ٤ ، ٦ ثلاثي نيتروفينول

حمض بكريك

٣ - مع الفورمالدهيد : 

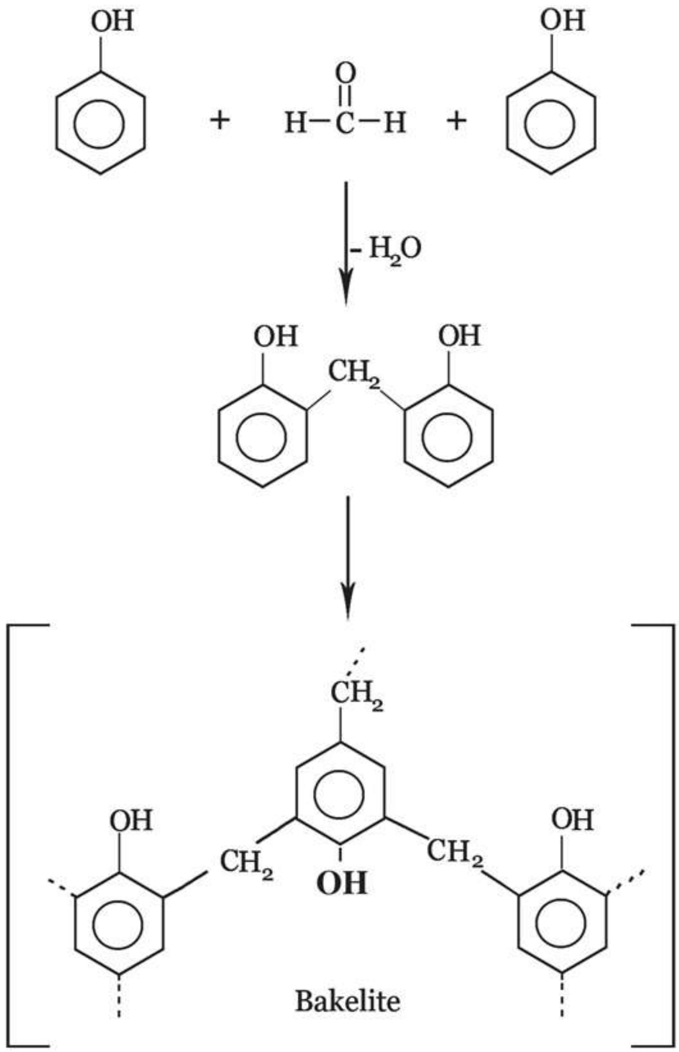
يتفاعل الفورمالدهيد مع الفينول وذلك بخلطهما فى وسط حمضى أو قاعدى ويكونان معاً بوليمر مشترك Copolymer ثم تجرى عملية بلمرة بالتكاثف ليتكون بوليمر الباكليت .

البلمرة بالتكاثف هى بوليمرات مشتركة تنتج عادة من ارتباط نوعين من المونمر ويخرج جزىء صغير مثل جزىء الماء .



بوليمر مشترك

وتتم أول هذه الخطوات بتفاعل جزىء من الفورمالدهيد مع جزيئين من الفينول ويخرج جزئ ماء - ثم ترتبط جزيئات البوليمر المشترك بالتتابع إلى أن يتكون بوليمر شبكى يرتبط فيه البوليمر المشترك فى تقاطعات ذات أبعاد ثلاثية يربط فيها كل جزيئين فينول قنطرة من مجموعة $(-CH_2)$.



(للإيضاح فقط)

والباكليت هو من أنواع البلاستيك الشبكى الذى يتحمل الحرارة وتكمن أهميته فى مقاومته للكهرباء فهو عازل جيد يستعمل فى عمل الأدوات الكهربائية وطفايات السجائر ولونه بنى قاتم .

الكشف عن الفينول :

عند إضافة قطرات من محلول كلوريد الحديد (III) إلى محلول الفينول فى الماء يتكون لون بنفسجى .

تقويم الكحولات والفينولات

١ - أكتب نبذة مختصرة عن كل مما يأتى :

أ - حامضية الكحولات والفينولات
ب - الكحول المحول
ج - تفاعل تكوين الأستر
د - استخدامات الإيثانول
هـ - ثلاثى نترات الجليسرول
و - حمض البكريك

٢ - اختر من العمود (ب) ما يتناسب مع العمود (أ) :

(أ)	(ب)
١ - كحول ثلاثى الهيدروكسيل	١ - بيروجالول
٢ - كحول ثالثى	٢ - سوربيتول
٣ - كحول ثنائى الهيدروكسيل	٣ - فينول .
٤ - كحول ثانوى	٤ - حمض بكريك
٥ - ١، ٢، ٣ ثلاثى هيدروكسى بنزين	٥ - جليسرول
٦ - حمض الكربوليك	٦ - ايزوبروبيلى
٧ - ٢، ٤، ٦ ثلاثى نيتروفينول	٧ - ايثيلين جليكول
	٨ - ٢ مثيل - ٢ بروبانول

٣ - كيف تجرى التجارب التالية موضحاً إجابتك بالمعادلات :

أ- تكوين اسيتات الإيثيل
ب- أكسدة الإيثانول
جـ - تحضير ايثوكسيد الصوديوم

٤ - ما تأثير المواد التالية على الإيثانول :

أ- فلز الصوديوم
ب- كلوريد الهيدروجين
جـ - حمض الكروميك الساخن
د- حمض الكبريتيك المركز

٥ - ما تأثير المواد التالية على الفينول :

أ - الصوديوم
ب - الصودا الكاوية
جـ - حمض النيتريك المركز
د - الفورمالدهيد

٦ - كيف تجرى التحويلات التالية مبيناً شروط التفاعل :

أ - المنتجات البترولية إلى إيثانول.

ب - الإيثانول إلى بروميد الإيثيل والعكس .

ج - الإيثيلين إلى إيثانول والعكس .

د - كحول إيزوبروبيلى إلى أسيتون .

هـ - الكلوروبنزين إلى فينول.

و - الفينول إلى بنزين والعكس.

٧ - أكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية ثم سمها التسمية الصحيحة :

١ - ٢ - إيثيل ١ - بروبانول

٢ - ٢ - ميثيل - ٣ - بيوتانول

٣ - ٣- ايثيل - ٢ - بيوتانول

٤ - ١,١ ثنائى ميثيل - ١ - بيوتانول

٨ - رتب الكحولات الآتية ترتيباً تصاعدياً حسب درجة غليانها - علل اجابتك ؟

الجليسرول - الايثانول - الايثيلين جليكول - السوربيتول

٩ -

1- CH_3-CH_2-OH	2- $CH_3-CH_2-CH_2-OH$	3- $CH_3-CH-OH$ | CH_3
4- $CH_2-CH-OH$ | | CH_3 CH_3	5- $CH_3-CH-CH_2-OH$ | CH_3	CH_3 | 6- CH_3-C-OH | CH_3

اختر من الجدول السابق كل الإجابات الصحيحة لكل سؤال مما يأتى :

١ - الكحولات الثانوية .

٢ - المركبات التى لا تتأكسد باستخدام العوامل المؤكسدة المعتادة .

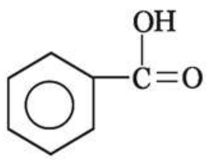
٣ - المركبات التى تتأكسد إلى كيتونات .

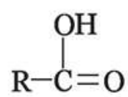
٤ - المركبات التى تعطى إيثرات عند تفاعلها مع حمض الكبريتيك عند ١٤٠°م .

الأحماض الكربوكسيلية
Carboxylic Acids

الأحماض الكربوكسيلية هى أكثر المواد العضوية حامضية ، إلا أنها ليست أحماضاً قوية مثل الأحماض غير العضوية كأحماض الهيدروكلوريك والكبريتيك والنيتريك وتكون الأحماض الكربوكسيلية مجموعة متجانسة من المركبات العضوية وتتميز بوجود مجموعة أو أكثر من مجموعات الكربوكسيل (-COOH)

وقد تتصل مجموعة الكربوكسيل بمجموعة الكيل لتكون الأحماض الأليفاتية . وإذا اتصلت مجموعة الكربوكسيل بحلقة بنزين مباشرة يتكون حمض أروماتى .


حمض أروماتى

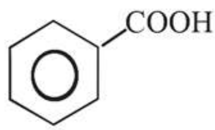

حمض أليفاتى

ويطلق على الأحماض الأليفاتية المشبعة أحادية الكربوكسيل - الأحماض الدهنية . نظراً لأن عدداً كبيراً من هذه الأحماض يوجد فى الدهون على هيئة استرات مع الجليسرين .

مجموعة الكربوكسيل المميزة للأحماض العضوية مجموعة مركبة من مجموعتى الكربونيل ($>C = O$) والهيدروكسيل (-OH)

أنواع الأحماض الكربوكسيلية :

أحماض أحادية الكربوكسيل :

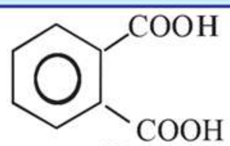


بنزويك

H–COOH

فورميك

أحماض ثنائية الكربوكسيل :



فثاليك

COOH
|
COOH

أكساليك

التسمية الشائعة :

تسمى الأحماض الكربوكسيلية عادة بأسمائها الشائعة المشتقة من الأسم اللاتينى أو الإغريقى للمصدر الذى حضرت منه . فمثلاً اشتق أسم حمض الفورميك من أسم النمل الأحمر (Formica) لأن الحمض حضر أول مرة من تقطير النمل المطحون وحمض الأستيك أو الخليك من الخل (Acetum) وحمض البيوتيريك من الزبدة (Butter) وحمض البالميتك من زيت النخيل (Palm Oil)

التسمية تبعاً للأيوباك :

بالرغم من أن التسمية الشائعة للأحماض هى الأكثر استخداماً عن بقية جميع المركبات العضوية الأخرى إلا أنه عند تسمية الحمض تبعاً للأيوباك يشتق اسم الحمض من الألكان المقابل الذى يحتوى على نفس عدد ذرات الكربون بإضافة المقطع (ويك) إلى نهاية أسم الالكان .

ويوضح الجدول التالى بعض الأحماض الكربوكسيلية وأسمائها الشائعة وأسمائها تبعاً لنظام الأيوباك :

الصيغة	اسم الحمض تبعاً لمصدره	الألكان المقابل الذى فيه نفس عدد ذرات الكربون	اسم الحمض تبعاً للأيوباك
$HCOOH$	حمض الفورميك النمل (Formica)	الميثان	حمض ميثانويك
CH_3COOH	حمض الأستيك الخل (Acetum)	الايثان	حمض ايثانويك
C_3H_7COOH	حمض البيوتيريك الزبدة (Butter)	بيوتان	حمض بيوتانويك
$C_{15}H_{31}COOH$	حمض البالمتيك زيت النخيل (Palm Oil)	هكسا ديكان به ١٦ ذرة كربون	هكسا ديكانويك

وسنأخذ حمض الاستيك كمثال للأحماض الأليفاتية أحادية الكربوكسيل ونتعرف على طرق تحضير حمض الأستيك فى الصناعة :

١ - الطريقة الحيوية :

يحضر حمض الأستيك (الخل) فى مصر بأكسدة المحاليل الكحولية المخففة بواسطة أكسجين الهواء فى وجود البكتريا التى تعرف ببكتريا الخل .

٢ - تحضيره من الاستيلين :

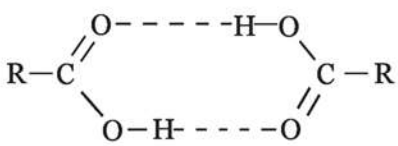
يحضر حمض الأستيك فى الصناعة على نطاق واسع بالهيدرة الحفزية للأستيلين فينتج الأسيتالدهيد الذى يتأكسد بدوره إلى الحمض بسهولة .

$$\underset{\text{أستيلين}}{HC\equiv CH} + H_2O \xrightarrow[HgSO_4\,(60^\circ C)]{H_2SO_4\,(40\%)} \underset{\text{أسيتالدهيد}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}=O} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{حمض أستيك}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}=O}$$

الخواص العامة للأحماض الأليفاتية :

الخواص الفيزيائية :

تتدرج الخواص الفيزيائية للأحماض العضوية بزيادة الكتلة الذرية . فالأحماض الأربعة الأولى منها سوائل كاوية لها رائحة نفاذة تامة الذوبان فى الماء . أما الأعضاء التالية فسوائل زيتية القوام كريهة الرائحة شحيحة الذوبان فى الماء ثم بزيادة الكتل الجزيئية نجد أحماضاً صلبة عديمة الرائحة وغير قابلة للذوبان فى الماء . وعند مقارنة درجات غليان الأحماض الكربوكسيلية بدرجات غليان الكحولات التى تتساوى معها فى عدد ذرات الكربون أوالكتلة الجزيئيـــة نجد أن درجة غليان الأحماض العضوية أعلى، ويعزى هذا إلى أن الرابطة الهيدروجينيـــة فى الأحماض تعمل على تجميع الجزيئات فى تجمعات ، فيرتبط جزئ الحمض مع جزئ حمض آخر برابطتين هيدروجينيتين .



الحمض	الكتلة الجزيئية	درجة الغليان	الكحول	الكتلة الجزيئية	درجة الغليان
الفورميك	٤٦	١٠٠°م	الإيثانول	٤٦	٧٨°م
الأستيك	٦٠	١١٨°م	البروبانول	٦٠	٩٨°م

الخواص الكيميائية :

١ - خواص تعزى إلى أيون الهيدروجين :

الخاصية الحامضية :

تظهر الخاصية الحامضية فى الأحماض الكربوكسيلية فى تفاعلها مع الفلزات (التى تسبق الهيدروجين فى السلسلة الكهروكيميائية) والأكاسيد والهيدروكسيدات وأملاح الكربونات والبيكربونات لتكوين الأملاح العضوية .

$$2\,CH_3COOH + Mg \longrightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2$$

اسيتات ماغنسيوم

$$CH_3COOH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3COONa + CO_2 + H_2O$$

أسيتات صوديوم

٢ - خواص تعزى إلى مجموعة الهيدروكسيل :

تكوين الاسترات :

تتفاعل الأحماض العضوية مع الكحولات لتكوين الأستر والماء .

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + H-OR \xrightarrow[\text{مركز}]{H_2SO_4} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR + H_2O$$

٣ - خواص تعزى إلى مجموعة الكربوكسيل :

تختزل الأحماض الكربوكسيلية بواسطة الهيدروجين فى وجود عامل حفز مثل كرومات النحاس عند درجة ٢٠٠°م ، ويمكن تحضير الإيثانول من حمض الأستيك بهذه الطريقة . ويعتبر هذا التفاعل عكس تفاعل أكسدة الكحولات إلى أحماض .

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + 2H_2 \xrightarrow[200^\circ c]{CuCrO_4} CH_3CH_2OH + H_2O$$

الكشف عن حمض الأستيك :

١ - كشف الحامضية:

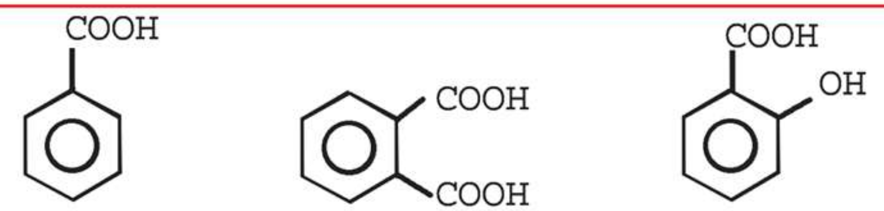
عند إضافة الحمض إلى ملح كربونات أو بيكربونات صوديوم يحدث فوران ويتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون الذى يعكر ماء الجير .

٢ - كشف تكوين الاستر (الأسترة) :

تتفاعل الأحماض مع الكحولات لتكوين الاسترات المميزة برائحتها الذكية (روائح لأنواع مختلفة من الزهور أو الفواكه تبعاً لنوع الكحول والحمض).

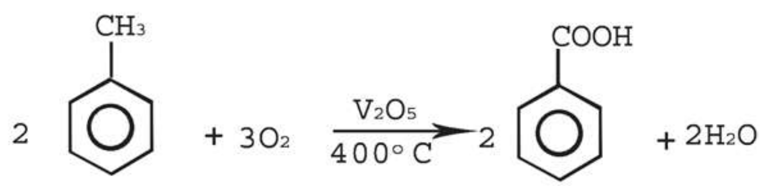
الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية

الأحماض الأروماتية هى مركبات تحتوى على مجموعة كربوكسيل أو أكثر متصلة بحلقة بنزين ويمثل حامض البنزويك الأحماض الأروماتية أحادية الكربوكسيل (أحادية القاعدية) ومن أمثلة الأحماض الثنائية الكربوكسيل (ثنائية القاعدية) حامض الفثاليك .

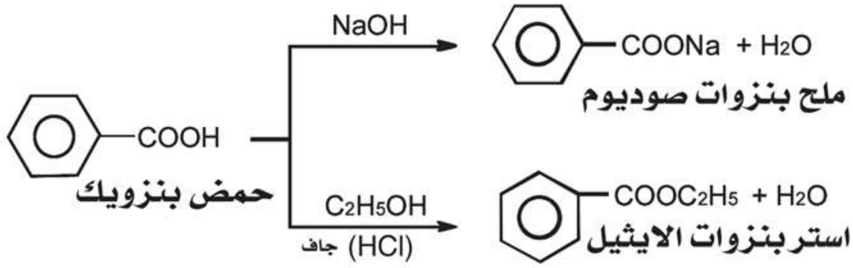


حمض بنزويك (أحادى القاعدية) — حمض فثاليك (ثنائى القاعدية) — حمض سلسليك

ويمكن تحضير حامض البنزويك بأكسدة أى من الطولوين أو البنزالدهيد باستخدام المواد المؤكسدة المناسبة ، فمثلاً يحضر تجارياً بأكسدة الطولوين بالهواء الجوى عند درجة الحرارة ٤٠٠°م وفى وجود خامس أكسيد الفاناديوم .



والأحماض الأروماتية عامة أقوى قليلاً من الأحماض الأليفاتية وأقل ذوباناً فى الماء وأقل تطايراً، وتفاعلات مجموعة الكربوكسيل تشبه تلك الموجودة فى الأحماض الأليفاتية ويتمثل ذلك فى تكوين أملاح مع الفلزات أو هيدروكسيداتها أو كربوناتها وتكوين استرات مع الكحولات .



الأحماض العضوية فى حياتنا :

١ - حمض الفورميك H-COOH

هو الحمض الذى يفرزه النمل الأحمر دفاعاً عن نفسه ويستخدم فى صناعة الصبغات والمبيدات الحشرية والعطور وفى العقاقير والبلاستيك .

٢ - حمض الاستيك CH_3COOH

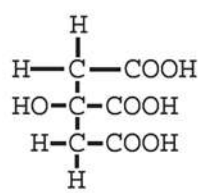
حمض الاستيك النقى ١٠٠٪ نفاذ الرائحة يتجمد عند ١٦°م على هيئة بلورات شفافة تشبه الثلج لذا يسمى حمض الخليك الثلجى ويستخدم حمض الخليك المخفف ٤٪ على هيئة الخل فى المنازل ويعتبر مادة أولية هامة فى تحضير الكثير من المركبات العضوية مثل الحرير الصناعى والصبغات والمبيدات الحشرية - والإضافات الغذائية .

٣ - حمض البنزويك :



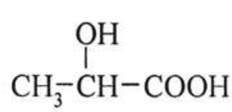
وهو شحيح الذوبان فى الماء لذا يحول إلى ملحه الصوديومى والبوتاسيومى ليكون قابلاً للذوبان فى الماء ويسهل امتصاصه بالجسم . وتستخدم بنزوات الصوديوم ٠,١٪ مم فى معظم الأغذية المحفوظة كمادة حافظة لأنها تمنع نمو الفطريات على هذه الأغذية .

٤ - حمض الستريك :



يوجد فى الموالح مثل الليمون ٥-٧٪ والبرتقال ١٪ وهو يمنع نمو البكتريا على الأغذية لأنه يقلل الرقم الهيدروجينى (pH) وله استخدامات صناعية كثيرة ويضاف إلى الفاكهة المجمدة ليحافظ على لونها وطعمها .

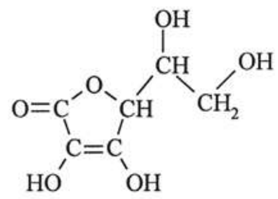
٥ - حمض اللاكتيك :



يوجد فى اللبن نتيجة لفعل الإنزيمات التى تفرزها بعض أنواع البكتريا على سكر

اللبن (اللاكتوز) . كما يتولد فى الجسم نتيجة للمجهود الشاق ويسبب تقلصاً فى العضلات .

٦ - حمض الاسكوربيك فيتامين جـ (C)



(للإيضاح فقط)

وهو من الفيتامينات التى يحتاجها الجسم بكميات قليلة ويوجد فى الحمضيات (الموالح) والفواكهة والخضراوات مثل الفلفل الأخضر .

وهو يتحلل بالحرارة وفعل الهواء ويؤدى نقصه إلى تدهور بعض الوظائف الحيوية فى الجسم وإلى الاصابة بمرض الاسقرابوط .

٧ - حمض السلسليك :

تصنع منه كثير من مستحضرات التجميل الخاصة بالجلد لإعطائه النعومة أو للحماية من أشعة الشمس كما استخدم منذ ١٨٢٩ لعلاج أمراض البرد والصداع قبل استخدام الاسبرين إلا أنه كان المتسبب فى قرحة المعدة .

٨ - الأحماض الأمينية : Amino acids

تعرف الأحماض الأمينية بأنها مشتقات أمينية للأحماض العضوية ، وأبسط أنواع الأحماض الأمينية هو حمض الجلايسين ويسمى أيضا بحمض الأمينواستيك NH_2CH_2COOH ويتكون نتيجة لإحلال مجموعة أمينو (NH_2 -) محل ذرة هيدروجين من مجموعة الألكيل الموجودة فى جزىء حمض الأستيك .

$$-NH_2 + (H)CH_2COOH \longrightarrow NH_2CH_2COOH$$

مجموعة أمينو — حمض أستيك — حمض جلايسين (حمض أمينو أستيك)

والأحماض الأمينية الموجودة فى الطبيعة متعددة ولكن يوجد منها عشرون حمضا فقط فى البروتينات الطبيعية . وتتميز الأحماض الأمينية الموجودة فى البروتينات بأنها جميعًا من

نوع الألفا أمينو أى أن مجموعة الأمينو تكون متصلة بذرة الكربون ألفا (α) وهى التى تلى مجموعة الكربوكسيل مباشرة .

$$R - \overset{\alpha}{C}H(NH_2) - COOH$$

وتعتبر البروتينات بوليمرات للأحماض الأمينية - فلو أخذنا جزىء أحد البروتينات وليكن جزىء الأنسولين مثلا - نجد أن كتلته الجزيئية تبلغ ٦٠٠٠ وهو يتكون من ٥١ جزىء لستة عشر حمضا أمينيا . وقد تصل الكتلة الجزيئية لبعض جزيئات البروتينات إلى أكثر من مليون كما فى الأنزيمات المعقدة.

تقويم الأحماض العضوية

١- أى من المركبات الآتية يعتبر حمضا كربوكسيليا ؟

1- $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

2- CH_3-CHO

3- $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$

4- $HOOC-CH_2-CH_3$

5- $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

٢ - أكتب الصيغ البنائية للمواد التى لها الصيغة الكيميائية الآتية :

١ - حمض أروماتى ثنائى الكربوكسيل . $C_8H_6O_4$

٢ - حمض أروماتى به مجموعتى كربوكسيل وهيدروكسيل $C_7H_6O_3$

٣ - حمض أليفاتى ثنائى الكربوكسيل $C_2H_2O_4$

٤ - أثير اليفاتى $C_4H_{10}O$

٥ - ثلاثة كحولات لهم الصيغة الجزيئية $C_4H_{10}O$

٣ - أكتب الصيغ الكيميائية للأحماض التالية :

١ - حمض الفورميك .

٢ - حمض الاستيك .

٣ - حمض البنزويك .

٤ - حمض السلسليك .

٥ - ٢,٢ - ثنائى ميثيل حمض البيوتانويك

٦ - ٢,٣- ثنائى كلورو حمض الهكساديكانويك .

٧ - ٢,٤- ثنائى كلورو حمض البنزويك .

٤ - أكتب الصيغة البنائية للحمض الناتج من أكسدة ما يأتى :

1- CH_3OH 2- CH_3-CHO

3- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

4- $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}H}-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}H}-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H$

٥ - اكتب أسماء المركبات الآتية ثم وضح كيف تحضر كل منها بطريقة التعادل :

1- CH_3COOK 3- C_6H_5COONa

2- $(HCOO)_2Ca$ 4- $CH_3-CH_2-COONa$

٦ -

حمض اكساليك	حمض إيثانويك	حمض فورميك
حمض بنزويك	حمض بيوتريك	حمض سلسليك

من الجدول السابق أذكر ما يأتى :

١ - حمض أحادى الكربوكسيل .

٢ - حمض ثنائى الكربوكسيل .

٣ - حمض عدد ذرات الكربون فيه تساوى عدد مجموعات الكربوكسيل.

٤ - حمض يحتوى على مجموعتين وظيفيتين .

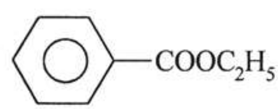
الأســـــترات

الاسترات هى نواتج إتحاد الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات ، ويمثل ذلك بالمعادلة العامة .

$$\underset{\text{حامض}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + \underset{\text{كحول}}{H\,OR} \rightleftharpoons \underset{\text{إستر}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR} + H_2O$$

وتنتشر الإسترات بكثرة فى الطبيعة فهى توجد فى كل من المواد النباتية والحيوانية وكثير من الإسترات يتميز برائحة ذكية وهى التى تمد الفواكة والأزهار والزيوت العطرية برائحتها والنكهة الخاصة بها . وقد حضرت إسترات عضوية عديدة لإنتاج العطور والنكهات تجارياً وتستخدم إما بمفردها أو ممزوجة بمركبات طبيعية ، وتقل رائحة الإسترات تدريجياً بإرتفاع الكتل الجزيئية للكحولات والأحماض المستخدمة فى تكوينها كما تتغير طبيعة الأستر من سائل ذى رائحة ذكية إلى جسم صلب شمعى عديم الرائحة تقريباً ... والشموع التى يمثلها شمع النحل ما هى إلا إسترات ذات كتل جزيئية مرتفعة، والزيوت والدهون هى استرات مشتقة من الجليسرين وهو كحول ثلاثى الهيدروكسيل مع أحماض دهنية عالية .

ويسمى الاستر باسم الشق الحامضى وأسم الألكيل من الكحول ويتضح ذلك من الأمثلة الآتية :



بنزوات الإيثيل

$CH_3COOCH_2CH_3$

أسيتات الإيثيل

$HCOOCH_3$

فورمات الميثيل

والطريقة المباشرة لتحضير الإستر هى بتفاعل الحامض الكربوكسيلى مع الكحول فمثلاً يتكون أسيتات الإيثيل بتفاعل حامض الأستيك مع كحول الإيثيلى :

$$\underset{\text{حامض أستيك}}{CH_3COOH} + \underset{\text{كحول الإيثيل}}{C_2H_5OH} \rightleftharpoons \underset{\text{أسيتات الإيثيل}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O$$

ولكن نظراً لأن هذا التفاعل انعكاسى حيث يتحلل الأستر مائياً إلى الحامض والكحول فإنه

يفضل استخدام مادة نازعة للماء مثل حامض الكبريتيك المركز أو غاز كلوريد الهيدروجين الجاف للتخلص من الماء الناتج.

الخواص الفيزيائية :

الاسترات معظمها سوائل - تقل درجة غليانها كثيراً عن درجات غليان الأحماض أو الكحولات المتساوية معها فى الكتلة الجزيئية وذلك لعدم احتوائها على مجموعة الهيدروكسيل القطبية الموجودة فى كل من الكحولات والأحماض التى تتسبب فى ربط جزيئاتها معاً بالروابط الهيدروجينية .

الكتلة الجزيئية		الحمض	الكحول	الاستر
٦٠		CH_3COOH	C_3H_7OH	$HCOOCH_3$
	درجة الغليان °م	١١٨	٩٧,٨	٣١,٨
٧٤		C_3H_7COOH بروبيونيك	C_4H_9OH بيوتانول	CH_3COOH_3 اسيتات ميثيل
	درجة الغليان °م	١٤١	١١٨	٥٧

الخواص الكيميائية :

١ - التحلل المائى : ينتج من التحلل المائى للإستر كحول وحامض أو بعبارة أخرى فإن هذا التفاعل عكس عملية الأسترة السابقة .

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR + H_2O \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + R\,OH$$

ويمكن إتمام هذا التحلل المائى باستخدام حامض معدنى مخفف كعامل مساعد ويسمى التحلل المائى الحمضى .

$$H_3C-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

وكذلك يمكن إجراء التحلل المائى بالتسخين مع قلوى مائى حيث يتكون الكحول وملح الحامض ويسمى التحلل المائى القاعدى أو التصبن (حيث أن الصابون هو أملاح الصوديوم لأحماض كربوكسيلية عالية) .

$$\underset{\text{أسيتات أيثيل}}{CH_3COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{أسيتات صوديوم}}{CH_3COONa} + C_2H_5OH$$

$$\underset{\text{بنزوات الأيثيل}}{C_6H_5COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{بنزوات صوديوم}}{C_6H_5COONa} + C_2H_5OH$$

٢ - التحلل بالأمونيا : تتفاعل الأسترات مع الأمونيا لتكون أميد الحامض والكحول (التحلل النشادرى):

$$\underset{\text{أسيتات الأيثيل}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-OC_2H_5} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{أسيتاميد}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-NH_2} + C_2H_5OH$$

$$\underset{\text{بنزوات الأيثيل}}{C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-OC_2H_5} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{بنزاميد}}{C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-NH_2} + C_2H_5OH$$

وسنبين فيما يلى بعض الاستخدامات المهمة للأسترات فى حياتنا.

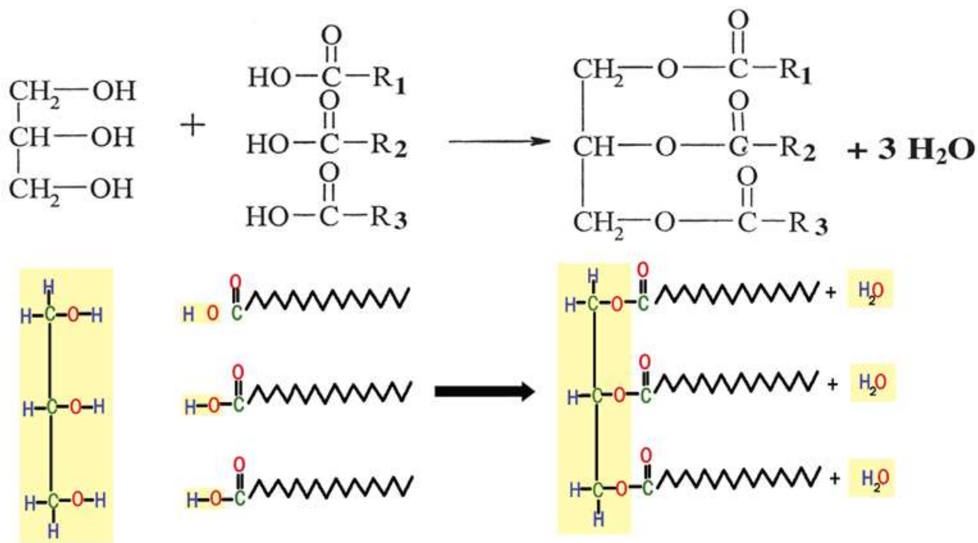
١ - الاسترات كمكسبات طعم ورائحة :

تتميز الاسترات بروائح ذكية جعلت منها مواد مهمة فى كثير من الصناعات الغذائية كمكسبات طعم ورائحة ويبين الجدول التالى بعض هذه الاسترات الشائعة الاستخدام وهى للاطلاع فقط:

الاســـتر	الصيغة الكيميائية	الرائحة
فورمات الايزوبيوتيل	$H-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}H}-CH_3$	التوت
اسيتات الأوكتيل	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-(CH_2)_7-CH_3$	البرتقال
بروبانوات البنتيل	$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-(CH_2)_4-CH_3$	المشمش
بيوتانوات الميثيل	$CH_3-(CH_2)_2-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-CH_3$	التفاح
بيوتانوات الايثيل	$CH_3-(CH_2)_2-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-CH_2-CH_3$	الأناناس
اسيتات البنزيل	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-CH_2-C_6H_5$	زيت الياسمين

٢ - الاسترات كدهون وزيوت :

الزيوت والدهون عبارة عن استرات ناتجة من تفاعل الجليسرول مع الأحماض العضوية لذا تسمى جزيئاتها بثلاثى الجلسريد triglyceride لأن كل جزىء منها يتكون من تفاعل جزىء واحد من الجليسرين (كحول ثلاثى الهيدروكسيل) مع ثلاثة جزيئات من الأحماض الدهنية التى قد تكون من نوع واحد ولكن غالباً ما تكون مختلفة وقد تكون السلسلة الكربونية لهذه الأحماض طويلة أو قصيرة مشبعة أو غير مشبعة .



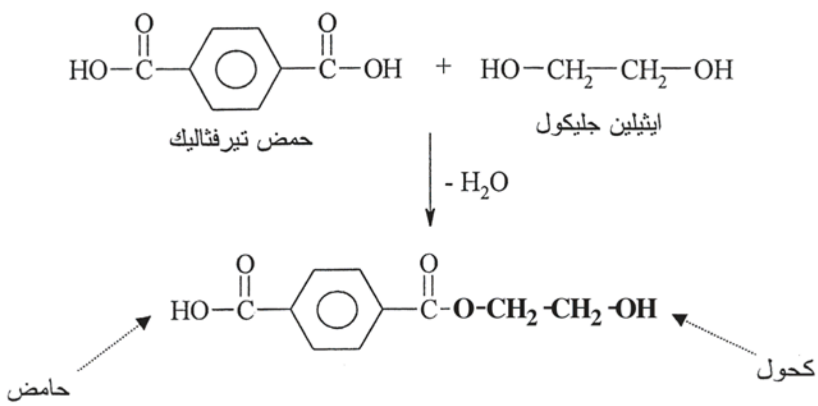
جليسرين — ثلاثة أحماض دهنية — أستر ثلاثى الجليسريد — ثلاثة جزيئات ماء

ملحوظة : التحلل المائى للدهن أو الزيت (استر ثلاثى الجليسريد) فى وجود مادة قلوية قوية مثل $NaOH$ أو KOH تسمى بعملية التصبن وهى الأساس الصناعى لتحضير كل من الجليسرين والصابون .

٣ - الاسترات كبوليمرات (البولى استر) :

البولى استرات هى بوليمرات تنتج من عملية تكاثف مشتركة لمونومرين أحداهما لجزئ ثنائى الحامضية والآخر كحول ثنائى الهيدروكسيل .

وأشهر أنواع البولى استرات المعروفة هو نسيج الداكرون الذى يصنع بأسترة حمض التيرفثاليك والاثيلين جليكول .

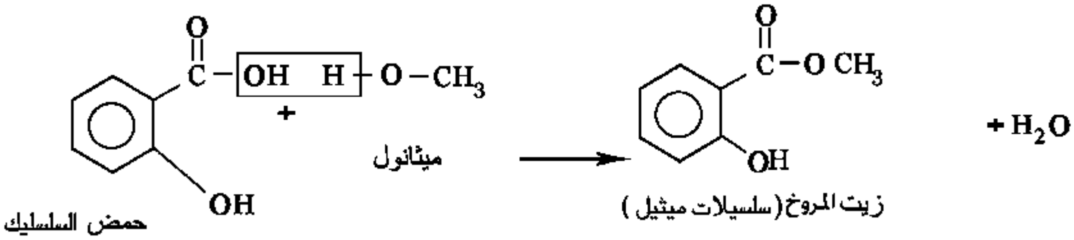


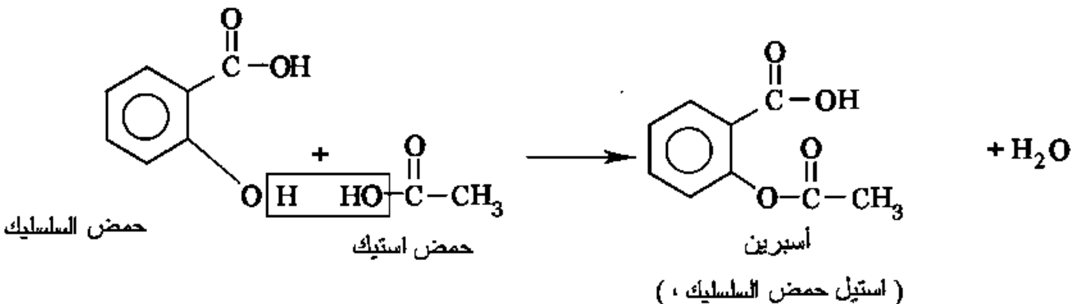
وتستمر عملية التكاثف كيميائياً بأن يهاجم الكحول طرف الجزىء من ناحية الحمض أو يهاجم الحمض طرف الجزىء من ناحية الكحول وبتكرار عملية التكاثف يتكون جزىء طويل جداً يسمى البولى استر ونظراً لخمول الداكرون تصنع منه أنابيب لاستبدال الشرايين التالفة ، كما تصنع منه صمامات القلب الصناعية .

٤ - الاسترات كعقاقير طبية :

تستخدم الاسترات العضوية فى عمل كثير من العقاقير وأشهرها وأبسطها هو الأسبرين وزيت المروخ (الذى يستخدم كدهان موضعى حيث يمتص عن طريق الجلد لتخفيف الآلام الروماتيزمية).

والحمض العضوى المستخدم فى تحضير هذين العقارين هو حمض السلسليك الذى يحتوى على مجموعتى الكربوكسيل والهيدروكسيل ويمكنه أن يتفاعل كحمض أو كحول (فينول) ويتبين ذلك من التفاعلات التالية :

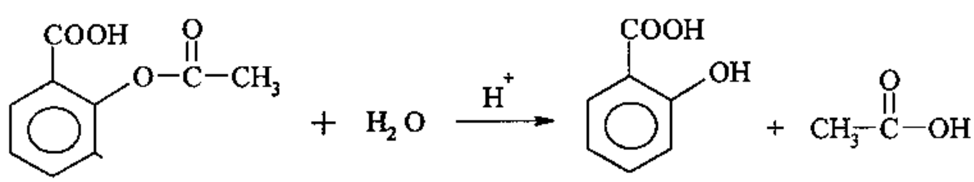




الأسبرين :

يعتبر الأسبرين من أهم العقاقير التى تخفف آلام الصداع وتخفض الحرارة - كما يقلل تجلط الدم فيمنع حدوث الأزمات القلبية والمادة الفعالة فى الأسبرين هى حمض السلسليك إلا أن إضافة مجموعة الاستيل إليه (CH_3CO-) تجعله عديم الطعم تقريباً وتقلل من حموضته .

ويتحلل الأسبرين فى الجسم لينتج حمض السلسليك وحمض الأستيك .



وهى أحماضاً تسبب تهيجاً لجدار المعدة وقد تسبب قرحة للمعدة - لذا ينصح الأطباء بتفتيت حبة الأسبرين قبل بلعها أو أخذها مذابة فى الماء. وهناك أنواع من الأسبرين تكون مختلطة بمادة قلوية مثل هيدروكسيد الألومنيوم لتعادل الحموضة الناتجة .

تقويم الأسترات

(١)

$C_6H_5COOCH_3$	$(COO)_2Ca$	الاسبرين
الداكرون	فيتامين جـ	$CH_3COOC_6H_5$

من الجدول السابق حدد ما يلى:

١ - الاسترات .

٢ - أحماض كربوكسيلية .

٣ - الأستر الناتج من تفاعل حمض البنزويك مع الميثانول .

٤ - الأستر الناتج من تفاعل حمض الأستيك مع الفينول .

٥ - المركبين الايزوميرين .

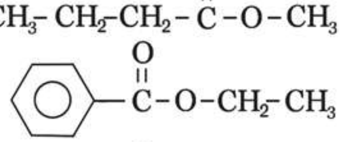
٢ - لماذا يقل ذوبان استر معين فى الماء عن الحمض المقابل الذى به نفس عدد ذرات الكربون.

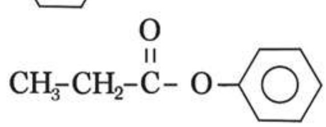
٣ - أكتب الأسماء الشائعة وبنظام الأيوباك للاسترات الآتية :

1- $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_3$

2- $H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_3$

3- $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_3$

4- 

5- 

٤ -

اسيتات ميثيل	اسيتات صوديوم	حمض ايثانويك
فورمات ميثيل	اسيتات بوتاسيوم	فورمات ايثيل

من الجدول السابق وضح ما يلى :

١ - الاسترات .

٢ - أملاح الأحماض الكربوكسيلية .

٣ - المركبات المسماه بنظام الأيوباك .

٤ - المركبات التى توجد بها مشابهة جزيئية .

٥ -

$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-CH_3$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O^{-}\ Na^{+}$	CH_3-CH_2-COOH
$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-C_2H_5$

من الجدول السابق حدد ما يلى :

١ - المركبات التى تنتج عند تميؤها حمض الايثانويك

٢ - المركبات التى يستخدم حمض الايثانويك فى تحضيرها .

٣ - المركبات التى تتفاعل مع محلول الصودا الكاوية .

٤ - المركبات التى تعطى فوران مع بيكربونات الصوديوم .

٥ - المركبات التى يعطى محلولها المائى أيون الكربوكسيل .

٦ - ما الأسم الكيميائى لكل مما يأتى :

١ - الأسبرين .

٢ - الزيوت والدهون .

٣ - التفلون .

٤ - فيتامين جـ

٥ - T.N.T

٦ - P.V.C